PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 23 — 1. Dezember 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 1 am 10. Dezember 1930 — 31. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Neusser, Bemerkungen zur Van-der-Waalsschen Gleichung. S. 1041.

G. Placzek, Über die Lichtzerstreuung beim kritischen Punkt. S. 1052.

Vorträge und Diskussionen des VI. Deutschen Physikertages in Königsberg, Pr., vom 4.—7. September 1930.

R. Seeliger, Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen. S. 1056.

K. Krüger und H. Plendl, Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen. S. 1057.

R. Goldschmidt, Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern. S. 1058.

K. Herrmann, Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells. S. 1060.

H. Herrmann und R. Jaeger, Messungen an extrem harten Röntgenstrahlen. S. 1061.

A. Schulze, Über die elektrische Leitung in Silizium. S. 1062.

E. J. M. Honigmann, Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe. S. 1064.

A. Corlin, Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nord-Schweden. S. 1065.

Besprechungen:

C. Matschoss, Das Deutsche Museum. 2. Aufl. S. 1072.

S. Valentiner, Vektoranalysis. S. 1072.

L. Heffter, Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. S. 1072.

P. J. Richard, La Gamme. Introduction à l'étude de la musique. S. 1072.

G. Linck, Ernst Abbe, Jenaer akademische Reden. S. 1072.

Tagesereignisse. S. 1072.

Personalien. S. 1072.

Gesuche. S. 1072.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bemerkungen zur Van-der-Waalsschen Gleichung.

Von E. Neusser.

Die in der Van-der-Waalsschen Gleichung auftretenden Koeffizienten a und b wurden noch nie ohne jegliche theoretische Voraussetzung berechnet. Sie wurden bisher meistens aus den kritischen Daten erschlossen. Es ist aber bekannt, daß sie mit dem Druck und mit der Temperatur veränderlich sind. Es ist natürlich nicht möglich, aus dem beobachteten Werte eines Volumens bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur beide Größen a und b zu erhalten, wenn diese noch Funktionen von Druck und Temperatur sein können; und irgendeine Beziehung zwischen beiden Größen anzunehmen (etwa a proportional zu b[1])) entbehrt jeder Begründung. Dagegen werden a und b jedenfalls kleine Größen und stetige Funktionen von Druck und Temperatur sein. Man wird demnach zwei Beobachtungen bei möglichst nahe beieinander liegenden Druck- und Temperaturverhältnissen wählen und aus diesen zwei Angaben die zwei Unbekannten a und b berechnen; diese werden dann für einen mittleren Druck und eine mittlere Temperatur nicht viel vom wirklichen Wert abweichen.

Es wird sich später zeigen, daß fast immer die beiden Korrektionsgrößen sich mit dem Druck viel weniger ändern als mit der Temperatur. Daher können zwei Druckwerte bei ein und derselben Temperatur viel eher als „nahe beieinander liegend" gelten als zwei Temperaturen bei ein und demselben Druck. Die Rechnungen wurden daher durchwegs längs Isothermen durchgeführt. Bezeichnet man die Zustandsgrößen in den beiden Zuständen durch angehängte Indizes, so erhält man aus den beiden Zustandsgleichungen

$$\left(p + \frac{a}{v_1^2}\right)(v_1 - b) = RT$$

und

$$\left(p + \frac{a}{v_2^2}\right)(v_2 - b) = RT$$

als Bestimmungsgleichung für b:

$$b^2 + 2Ub - S = 0.$$

U und S haben die Bedeutung:

$$2U = RT \cdot \frac{v_2^2 - v_1^2}{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2} - v_1 - v_2, \qquad (1)$$

$$S = v_1 v_2 \cdot \left(RT \cdot \frac{v_2 - v_1}{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2} - 1\right). \qquad (2)$$

Daraus folgt:

$$b = -U \pm \sqrt{U^2 + S}. \qquad (3)$$

[1]) J. J. van Laar, „Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten usw." Leipzig, Voß, 1924, S. 21.

Die Wahl des Vorzeichens der Wurzel richtet sich nach dem Vorzeichen von U. U ist meist positiv, kann aber bei sehr hohen Drucken auch negativ werden. b darf nun weder negativ sein, noch auch große Werte annehmen, daraus ergibt sich die Regel: Wenn U positiv ist, ist die Wurzel auch positiv und vice versa.

Eine Approximation der Wurzel durch Reihenentwicklung ist nur dann von Vorteil und sogar geboten, wenn $p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2$ sehr klein $= \Delta$ ist. Dann wurde nach folgender leicht abzuleitenden Näherungsformel gerechnet:

$$b \cong \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} - \frac{\Delta}{RT} \cdot \frac{v_1^2 v_2^2}{(v_2 - v_1)(v_1 + v_2)^3} \text{ [1]}.$$

a ergibt sich aus:

$$a = v_1^2 \left(\frac{RT}{v_1 - b} - p_1 \right) = v_2^2 \left(\frac{RT}{v_2 - b} - p_2 \right). \quad (4)$$

Man darf sich keiner Täuschung betreffs der Genauigkeit der errechneten Zahlen hingeben. Sämtliche vorliegende Messungen, auch die besten, erlauben auf dem soeben beschriebenen Wege nur eine sehr angenäherte Berechnung von a und b, etwa auf zwei Stellen genau. Für verschiedene Druckgebiete liegen natürlich die Verhältnisse mehr oder weniger günstig. Für hohe Drucke fallen die Korrektionen mehr ins Gewicht und lassen sich daher viel verläßlicher berechnen als für kleine Drucke. Für ganz kleine Drucke, d. h. solche, die eine Atmosphäre oder nicht viel mehr betragen, ist eine vernünftige Berechnung von a und b überhaupt nicht mehr möglich. Damit entfällt auch die Möglichkeit, einige wichtige Fragen zu beantworten, wie z. B. die Reduktion eines gemessenen Gasvolumens auf Normalumstände und ähnliches, was im Zusammenhange mit der Zustandsgleichung bei niederen Drucken steht.

Verwendete Einheiten und Konstanten.

Als Einheit des Druckes wurde die Atmosphäre gewählt, als Einheit des Volumens ein Liter. Sämtliche Zahlen beziehen sich auf ein Mol Wasserstoff, bzw. Kohlendioxyd. Die Festsetzung der Gaskonstante R und des Nullpunktes der absoluten Temperatur ergibt sich aus dem Rechnungsverfahren selbst. Man wird dazu Messungen bei niederen Drucken und möglichst hohen Temperaturen verwenden, und zwar bei einem Gas, das eine möglichst niedere kritische Temperatur hat. Es kommt also vor allem Wasserstoff und Helium in Betracht. Das letztere ist nicht verwendbar, weil das Atomgewicht des Heliums nicht genügend genau bekannt ist[1]). Beim Wasserstoff kommen nur die Messungen von Holborn und Mitarbeitern[2]) in Betracht, welche, wie es scheint, sehr verläßlich und gut ausgeglichen sind. Berechnet man nach diesen Messungen für eine bestimmte Temperatur über 0° C a und b für die beiden niedersten Drucke (1 m und 10 m Hg), so ergeben sich ganz unmögliche Resultate, wenn man für RT einen unrichtigen Wert gewählt hat: Wurde RT zu groß eingesetzt, so werden a und b viel zu groß (a bis fast zu 10 gegenüber 0—0,2 bei höheren Drucken, b mehrere Zehntel gegenüber ungefähr 0,02 bei höheren Drucken, wenn RT auch nur um 0,01 zu groß ist!). Ist RT zu klein, so werden diese Größen sogar imaginär. Das liegt daran, weil in diesem Temperatur- und Druckgebiet bei der Berechnung von b nach Gleichung (3) S die maßgebende Größe ist und S durch Multiplikation mit v_1 und v_2 gebildet wird, welches beide große Zahlen sind. Der Ausdruck in der Klammer muß also sehr klein sein, was nicht der Fall ist, wenn RT auch nur um weniges falsch ist. Man wird sich nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn man den Klammerausdruck geradezu $= 0$ setzt. Dann ergibt sich mit großer Genauigkeit:

$$RT = \frac{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2}{v_2 - v_1}.$$

So erhält man für die Temperaturen $t = 200°$, 100°, 50° und 0°, die in der Tab. I in der zweiten Spalte angegebenen Werte für RT. Diese sind verglichen mit den Werten RT (Holborn), die auf folgende Weise zustande gekommen sind: Holborn gibt die durch Extrapolation gewonnenen Grenzwerte von pv für $p = 0$ an. Aus diesen muß man durch Multiplikation mit dem Molvolumen (und mit einem Korrektionsfaktor, der nur sehr wenig größer als 1 ist, siehe darüber später bei Wasserstoff) auch RT erhalten.

Tabelle I.

t	RT	RT (Holborn)
200°	38,825	38,825
100°	30,622	30,623
50°	26,519	26,519
0°	22,415	22,415

1) Es ist dann immer $v_2 - v_1$ um Zehnerpotenzen größer als Δ. Z. B. bei Wasserstoff, 0° C, $p_1 = 1800$, $p_2 = 1700$, $v_2 - v_1 = 0{,}00082$, $\Delta = -0{,}00002$. Die Reihenentwicklung, deren ersten zwei Glieder durch den obigen Ausdruck für b dargestellt sind, ist also auch genügend konvergent, um sich auf diese Glieder beschränken zu können.

1) Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

2) Holborn, Ann. d. Phys. **63**, (1920). 74. — Besonders aber Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **33**, 1, 1925.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung ist nicht verwunderlich, sie beweist nur, daß die Extrapolation von Holborn und der hier eingeschlagene Weg dieselben Resultate geben.

Aus diesen Zahlen sind nun die Größen R und T_0 (die absolute Temperatur des Eispunktes) einzeln zu berechnen. Durch Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man daraus:

$$R = 0{,}0820511 \pm < 10^{-6}, \quad T_0 = 273{,}20^0 \pm 0{,}02,$$

wieder beides in Übereinstimmung mit den Standardwerten der Physikalisch-technischen Reichsanstalt[1]) ($R = 0{,}08204 \pm 0{,}00003$, $T_0 = 273{,}20^0$). Die angegebenen wahrscheinlichen Fehler folgen aus dem Ausgleichungsverfahren und beurteilen die Genauigkeit der Resultate sicher zu optimistisch.

Dazu sei noch bemerkt, daß man durch ein analoges Verfahren beim Helium wenigstens T_0 erhalten kann; es ergibt sich:

$$T_0 = 273{,}22^0,$$

also in befriedigender Übereinstimmung mit dem früheren. Mit den obigen Werten wurde alles folgende gerechnet.

Wasserstoff.

Die modernsten Werte für das Litergewicht des Wasserstoffs bei 0^0 und einer Atm. sind:

0,089 869 (Morley 1896[2])).
0,089 871 (Taylor 1917[3])).

Da diese Werte fast genau übereinstimmen, wurde das Mittel: 0,089 870 der Berechnung zugrunde gelegt. Daraus folgt mit Hilfe des Molekulargewichtes (2,0156) das Molvolumen zu

22,429 Liter/Mol.

Die meisten Autoren geben das Produkt pv an, bezogen auf $pv = 1$ für 0^0 und 1 Atm. Um sich auf ein Mol zu beziehen, muß man demnach alle diese Zahlen noch mit 22,429 multiplizieren. Holborn[4]) setzt $pv = 1$ für 0^0 und 1 m Hg Druck. Außerdem findet er für kleine Drucke:

$$pv = 0{,}99918 + 0{,}82094 \cdot 10^{-3} p + 0{,}3745 \cdot 10^{-6} p^2,$$

p in m Hg gemessen. Daraus folgt für eine Atm. $= 0{,}76$ m Hg: $pv = 0{,}999\,80$. Alle Angaben von Holborn sind also außerdem noch mit 1 : 0,999 80 $= 1{,}00020$ zu multiplizieren.

Für den vorliegenden Zweck waren die Messungen folgender Forscher zu verwenden:

1) Henning, Zeitschr. f. Phys. 6, 69, 1921.
2) Morley, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 271, 1896.
3) Taylor, Phys. Rev. **10**, 653, 1917.
4) Holborn, l. c.

1. Kamerlingh Onnes und Penning, Onnes Comm. Nr. 165 b (1923). Diese Messungen gehen bis zu den tiefsten Temperaturen herunter (—243,88).

2. Crommelin und Swallow, Comm. Leiden 172 a (1924).

3. Kamerlingh Onnes und Braak, Comm. Leiden 100 b (1907).

4. Witkowsky, Krakauer Anzeiger, 1905, 305 (teilweise).

5. Holborn, Ann. d. Phys. **63**, 674, 1920.

6. Holborn und Otto, Zeitschr. f. Phys. **33**, 1, 1925. Die modernsten und besten Messungen.

7. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 68, 1893. Sehr umfangreiche Messungen bei hohen Drucken bis 3000 Atm.

8. Bridgman, Proc. nat. Ac. of Sc. **9**, 370, 1923. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 568, 1923. Diese Messungen reichen bis zum unglaublich hohen Druck von über 12 000 Atm.

Von neueren Messungen mußten nur diejenigen der Leidner Schule, die 20^0 Isotherme betreffend[1]), und die von Bartlett[2]) unberücksichtigt bleiben. Sie geben, auch wenn man einzelne Werte wegläßt, derartig streuende Resultate, daß daraus auch auf den allgemeinen Gang von a und b mit dem Druck nichts geschlossen werden kann.

Im folgenden sind die Resultate der Rechnungen in Form von Diagrammen wiedergegeben, und zwar geordnet nach steigenden Temperaturen. Unter p ist immer der mittlere Druck $\frac{p_1 + p_2}{2}$ zu verstehen.

A) Temperaturen unterhalb und bis zur kritischen (33,30°).

Man könnte die unregelmäßigen Werte bei den niederen Drucken für Irregularitäten, hervorgerufen durch Versuchsfehler, halten. Dem dürfte aber nicht so sein, denn erstens liegen die Messungen ziemlich dicht, zweitens fallen bei diesen tiefen Temperaturen die Korrektionsglieder b und $\frac{a}{v^2}$ gegenüber v und p sehr stark ins Gewicht[3]), können also mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden, und endlich drittens zeigt das Kohlendioxyd in der Nähe des kritischen

1) Schalkwijk, Comm. Leiden **70**, (1901). Kamerling Onnes, Dorsman und Holst, ebd. Nr. 146a (1915). Crommelin und Smid, ebd. Nr. 146c (1915).
2) Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 687, 1955, 1927.
3) Z. B. $T = 33{,}30$, $p = 8{,}155$, $b = 0{,}0405$ gegenüber $v = 0{,}2503$, $\frac{a}{v^2} = 4{,}86$ gegenüber $p = 8{,}155$.

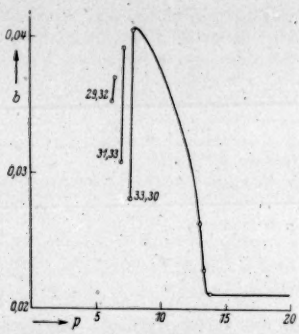


Fig. 1. H_2, Druckabhängigkeit von b, $T = 29{,}32$—$33{,}30$.

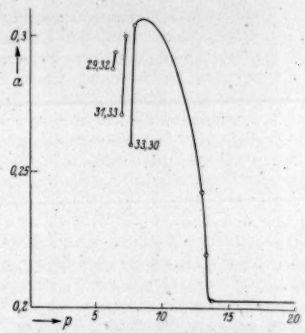


Fig. 2. H_2, Druckabhängigkeit von a, $T = 29{,}32$—$33{,}30$.

Punktes ein ganz analoges Verhalten, wie weiter unten gezeigt wird.

Man bemerkt, daß von $p = 13{,}7$ an b und a deutlich konstant bleiben; das Mittel für die Drucke von 13,7 bis ca. 50 Atm. ist:

$$\underline{b = 0{,}0211}, \qquad \underline{a = 0{,}203}.$$

Zur Berechnung von Dampfdrucken oder der kritischen Daten ist leider das Beobachtungsmaterial noch zu dürftig. In dieser Beziehung liegen die Verhältnisse beim Kohlendioxyd weitaus günstiger (s. weiter unten). Wenn man aber $T_k = 33{,}30$ als kritische Temperatur des Wasserstoffs annimmt, so lassen sich wenigstens der kritische Druck und das kritische Volumen ganz gut berechnen. Durch graphische Interpolation kann man die Größen b und a mit einiger Sicherheit für jeden beliebigen Druck um 13 Atm. herum finden und kommt durch einiges Probieren bald auf den Druck P_k, bei dem die Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente hat, oder anders ausgedrückt, wo T_k und p_k in die Zustandsgleichung eingesetzt eine Gleichung für v_k ergeben, die drei zusammenfallende Wurzeln hat. Man findet:

$$T_k = 33{,}30,\ p_k = 13{,}0,\ b_k = 0{,}0263,\ a_k = 0243;$$

die Gleichung für v_k lautet:

$$v_k^3 - 0{,}2367\, v_k^2 + 0{,}1868\, v_k - 0{,}0004912 = 0$$

und hat die dreifache Wurzel $v_k = 0{,}0789$. Die kritischen Daten wären demnach:

$$\underline{T_k = 33{,}30}, \quad \underline{p_k = 13{,}0}, \quad \underline{v_k = 0{,}0789}$$

Für die kritischen Daten wurde experimentell gefunden:

Dewar und Clerke[1]) (1902) $T_k = 32{,}2$, $p_k = 15$,
Olszewski (1906) $T_k = 32{,}4$, $p_k = 13{,}4$—15,
Bulle (1913) $T_k = 32{,}1$, $p_k = (11)$,
Kamerlingh Onnes, Crommelin und Cath (1917) $T_k = 33{,}3$, $p_k = 12{,}8$,
Mathias, Crommelin und Kamerlingh Onnes (1921) $T_k = 33{,}29$, $v_k = 0{,}0650$,
Mathias, Crommelin und Swallow (1924) $T_k = 33{,}2$, $p_k = 12{,}8$.

Wie man sieht, stimmen die experimentell gefundenen Werte, soweit man verlangen kann, mit unserer Berechnung überein, bis auf das kritische Volumen. Es ist aber bekannt, wie schwierig es ist, diese Größe auch nur annähernd richtig zu bestimmen. Daher ist wohl auch hierin keine ernstliche Diskrepanz zu erblicken.

B) Temperaturen oberhalb der kritischen bis ca. 50° abs.

Für $T = 34{,}9$ und 36,9 sind auch hier a und b bei höheren Drucken deutlich konstant, und zwar ist im Mittel:

Für $T = 34{,}9$ im Druckgebiet 17,8—45 Atm.
$\underline{b = 0{,}0211}, \qquad \underline{a = 0{,}203}.$

Für $T = 36{,}9$ im Druckgebiet 23,5—38 Atm.
$\underline{b = 0{,}0212}, \qquad \underline{a = 0{,}204}.$

1) Literatur über die kritischen Daten des Wasserstoffes: Dewar, Chem. News **84**, 281, 293, 1901; Clerke, Proc. Roy. Soc. **68**, 62, 1901; Journ. phys. (4) **1**, 116, 1902; Olszewski, Ann. d. Phys. (4) **17**, 986, 1905; Ann. chim. phys. **8**, 193, 1906; Bulle, Physik. Zeitschr. **14**, 860, 1913; K. Onnes, Crommelin und Cath, Comm. Leiden **151**, 23, 1917; Mathias, Crommelin und K. Onnes, Onnes Com. 154b, 1921. Mathias und Crommelin, Onnes Comm. Suppl. 52, 1924. Crommelin und Swallow, Onnes Comm. 172, 1924. Das kritische Volumen wurde aus der angegebenen kritischen Dichte $d_k = 0{,}0310$ berechnet. Dewar (Proc. Roy. Soc. 73, 251, 1904) findet $d_k = 0{,}033$, v. Laar (Chem. Weekbl. **16**, 1557, 1919) auf rechnerischem Wege $d_k = 0{,}0287$. Daraus würde folgen: $v_k = 0{,}0618$ bzw. $v_k = 0{,}0702$.

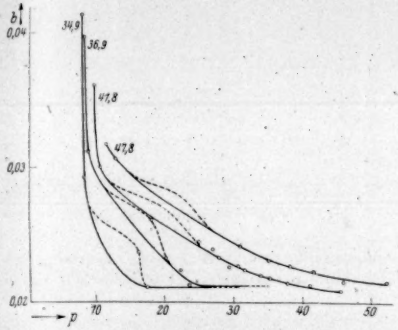


Fig. 3. H_2, Druckabhängigkeit von b, $T = 34{,}9$—$47{,}8$.

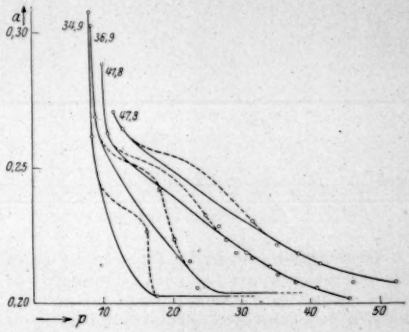


Fig. 4. H_2; Druckabhängigkeit von a, $T = 34{,}9$—$47{,}8$.

Die gestrichelten Kurven geben die Beobachtungen besser wieder, sind aber sehr fraglich.

C) Die Temperaturen von 50—110° abs.

In diesem Temperaturgebiet berechnen sich aus den Messungen verschiedener Beobachter derartig hin- und hergehende Isothermen für a und b, daß man das meiste davon wohl ruhig auf Konto der Versuchsfehler setzen kann. Höchstens daß die Isothermen für $T = 65{,}30$ und $T = 90{,}20$ nach Holborn und Otto davon eine Ausnahme machen; denn diese Messungen sind ersichtlich am sorgfältigsten ausgeglichen und gleichmäßig über alle Drucke verteilt. Dafür stimmen die aus ihnen gezogenen Resultate gar nicht mit denen aus den Messungen anderer Forscher überein. Auffallend ist, daß gerade in dem hier zu besprechenden Temperaturintervall nach Eucken[1]) die molare spezifische Wärme des Wasserstoffs von 3 auf 5 Cal. steigt, ihr Rotationsanteil also merklich wird. Eine Entscheidung wird man eher erst dann treffen können, wenn festgestellt sein wird, ob hier eine Besonderheit des Wasserstoffs vorliegt oder ob bei anderen Gasen (besonders bei den Edelgasen) etwas Ähnliches vorkommt. Beim Kohlendioxyd ist etwas derartiges nicht der Fall, doch reichen hier natürlich die Messungen nicht bis zu so tiefen Temperaturen.

D) Die Temperaturen von 110° bis 3000 abs., Drucke bis 110 Atm.

a und b sind für jede einzelne Temperatur so ziemlich konstant. Die Mittelwerte sind in der Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

T	b	a
123,20	0,0211	0,183
173,20	0,0198	0,153
223,20	0,0195	0,137
273,20	0,0183	0,098
293,20	0,0175	0,076

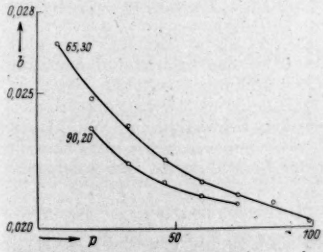


Fig. 5. H_2, Druckabhängigkeit von b, $T = 65{,}30$, $90{,}20$.

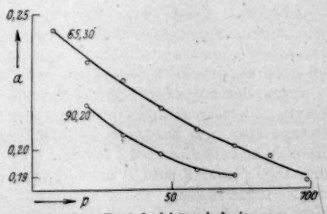


Fig. 6. H_2, Druckabhängigkeit von a, $T = 65{,}30$, $90{,}20$.

[1]) Eucken, Sitzungsber. der Pr. Akad. Wiss., Berlin 1912, 141.

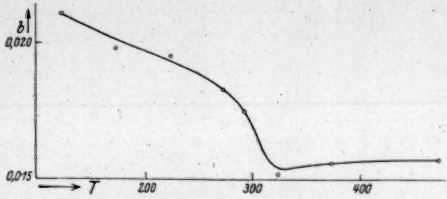


Fig. 7. H_2, Temperaturabhängigkeit von b.

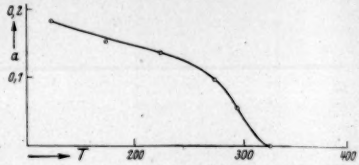


Fig. 8. H_2, Temperaturabhängigkeit von a.

Diese Zahlen sind in den Fig. 7 und 8 gegen die Temperaturen als Abszissen aufgetragen und sollen später im Zusammenhange mit den Resultaten bei höheren Temperaturen besprochen werden. Es sei aber nochmals bemerkt, daß man aus dem gesamten Beobachtungsmaterial nicht entscheiden kann, ob diese beiden Größen bei niederen Drucken gegen einen endlichen Grenzwert gehen oder gleich Null werden oder sich irgendwie anders verhalten.

E) Hohe Temperaturen, Drucke bis 100 Atmosphären.

Aus den Messungen von Holborn und Otto, die hier allein in Betracht kommen, ergeben sich, nach der bisherigen Methode der Rechnung, teilweise negative Werte für a. Da es wohl sehr fraglich ist, ob wirklich bei höheren Temperaturen aus der Kohäsion eine Abstoßung der Moleküle werden kann, wurde hier überall $a = 0$ gesetzt und es zeigte sich dann, daß die Werte für b, die man unter dieser Annahme errechnet, für jede Temperatur genau konstant bleiben. Man kann also das gesamte Beobachtungsmaterial vorzüglich darstellen durch die Annahme, $a = 0$ und mit folgenden Werten von b, welche immer das Mittel von 8 bis 9 einzelnen Zahlen sind:

Tabelle III.

T	b	a
323,20	0,01518	0
373,20	0,01561	0
473,20	0,01569	0

Es sei noch ausdrücklich hervorgehoben, daß für $T = 273{,}2$ oder $293{,}2$ für $a = 0$ b einen deutlichen Gang aufweisen würde, daß demnach für Zimmertemperatur und darunter die Kohäsionskräfte nicht mehr verschwinden können.

In den Fig. 7 und 8 sind b und a gegen die Temperatur aufgetragen. Man entnimmt aus ihnen das merkwürdige Resultat, daß 1. die Kohäsion mit steigender Temperatur abnimmt und bei ca. 100° C verschwindet. 2. Daß das Kovolumen mit steigender Temperatur immer kleiner wird, um ebenfalls bei ca. 100° einen Grenzwert anzunehmen, der bei ungefähr 0,0156 liegt.

F) Hohe Drucke.

Bei der Durchrechnung der Messungen von Amagat ergeben sich bei höheren Drucken die Kohäsionsdrucke negativ[1]). Macht man, ebenso wie unter E), die Annahme $a = 0$, so differieren die Werte von b bei zwei aufeinander folgenden Drucken durchschnittlich um ca. $6—7 \cdot 10^{-5}$. Es kommt also darauf an, ob solche Abweichungen mit der Genauigkeit der Messungen verträglich sind. Nach der von Amagat angegebenen Zahl von Stellen kann man die Genauigkeit seiner Messungen auf ungefähr 1 Promille schätzen. In den meisten Fällen liegt die oben angegebene Differenz innerhalb der so abgeschätzten Versuchsfehler, nur von ganz hohen Drucken angefangen (von ca. 1500 Atm. an) müßte man den Beobachtungen eine geringere Genauigkeit geben, um mit der Annahme $a = 0$ im Einklang zu bleiben. Wenn man jedoch die Messungen von Bridgman bei den extrem hohen Drucken heranzieht, so sind diese mit den Messungen Amagats schlechthin unvereinbar, wenn man nicht $a = 0$ setzt. Aus Bridgmans Messungen ergibt sich nämlich auch durchwegs a negativ, aber weder der Verlauf von b noch der von a mit dem Druck schließt sich nur annähernd an Amagat an. Dagegen erreicht man einen klaglosen Übergang, wenn man allgemein $a = 0$ setzt in allen Fällen, wo sich sonst a negativ ergeben würde. Es sind dann die Originalzahlen Amagats schlimmsten Falls für unrichtig um ca. 3 Promille zu halten, was angesichts der experimentellen Schwierigkeiten von Messungen bei so hohen Drucken sicher nicht eine übertrieben strenge Beurteilung ist. Bei Bridgman werden

1) Das hat im gewissen Sinne schon Amagat selbst bemerkt. Er fand, daß die Größe $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$, die bei konstanten a und b gleich $\frac{a}{v^2}$ sein sollte, bei Wasserstoff auch negativ werden kann (C. r. 118, 326, 566, 1894).

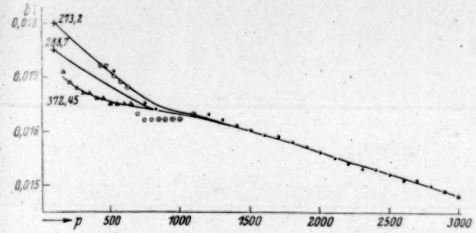


Fig. 9. H_2, Druckabhängigkeit von b.
· = Amagat, 273,2°. ○ = Amagat, 288,7°.
Δ = Amagat, 372,45. + = Holborn-Otto.

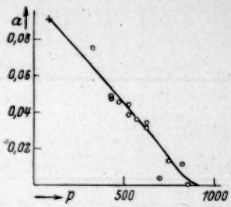


Fig. 10.
H_2, Druckabhängigkeit von a.

die Versuchsfehler überhaupt nicht überschritten[1]).

Fig. 9—11, in denen auch noch einzelne Werte

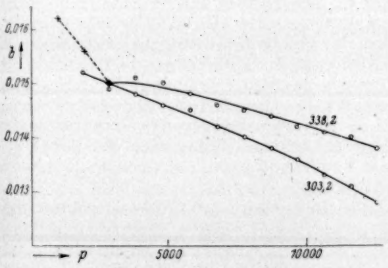


Fig. 11. H_2, Druckabhängigkeit von b.
----- = Amagat. ——— = Bridgman.

nach Holborn-Otto zum Vergleich eingetragen sind.

Kohlendioxyd.

Die besten Werte für das Litergewicht bei 0° und 1 Atm. sind:

1,9769 (Rayleigh, 1898)[2]),
1,9763 (Leduc, 1898)[3]),
1,97683 (Guye und Pintza, 1908)[4]),
1,97686 (Deshusses, 1922)[5]).

Als Mittel dieser ausgezeichnet übereinstimmenden Zahlen wurde 1,9768 g/l zugrunde gelegt.

Daraus folgt das Molvolumen zu 44,00 : 1,9768 = 22,258 Liter/Mol.

Mit dieser Zahl sind alle Angaben über pv zu multiplizieren.

An Volumsmessungen sind diejenigen von Amagat[1]) noch immer die ausführlichsten und besten. Sie gestatten, alle Fragen über a und b zu beantworten und sind gerade um den kritischen Punkt herum so dicht, daß sich auch Dampfdruckberechnungen und eine Berechnung der kritischen Daten durchführen läßt.

A) Niedere Drucke (bis 110 Atm.).

Der starke Abfall der a- und b-Werte bei den niedrigen Temperaturen beim Steigen des Drucks ist sicher reell. Denn wie weiter unten gezeigt werden soll, lassen sich die Dampfdrucke und die kritischen Daten auf dieser Basis richtig berechnen.

Über die Zustandsgleichung bei ganz kleinen Drucken läßt sich auch hier nichts aussagen.

B) Hohe Drucke.

Für jede Temperatur sind a und b fast konstant, sie fallen nur wenig mit dem Druck. Auch die Werte für verschiedene Temperaturen sind nicht viel voneinander verschieden, ausgenommen sind nur die höheren Temperaturen, wo anfangs ein stärkerer Abfall stattfindet. Da sich keine Besonderheiten zeigen, wurde von einer bildlichen Darstellung Abstand genommen.

C) Dampfdrucke.

Die Thermodynamik liefert bekanntlich nach Maxwell[2]) die Beziehung

$$p_s(v_3 - v_1) = \int_{v_1}^{v_3} p\,dv,$$

[1]) Es ist aber doch immer die Möglichkeit im Auge zu behalten, daß die Kohäsion trotzdem unter gewissen Umständen, nämlich bei hohem Drucke und hoher Temperatur negativ wird. Vielleicht ist die neuere Entwicklung der Quantenmechanik berufen, über Möglichkeit oder Unmöglichkeit eines solchen Verhaltens zu entscheiden. Man vgl. die Arbeiten von London und Heitler. Siehe „Die Naturwissenschaften" **17**, 519, 1929 (Planck-Doktorjubiläumsheft).

[2]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62**, 204, 1898.
[3]) Leduc, Ann. chim. phys. **15**, 1, 1898.
[4]) Guye und Pintza, Mem. de Genève **35**, 569, 1908.
[5]) Deshusses, Thèse Nr. 711, Genf 1922.

[1]) Amagat, Ann. chim. phys. (5) **19**, 435, 1880; (5) **22**, 353, 1880; (6) **29**, 68, 1893.
[2]) Maxwell, Nature **11**, 357, 1875.

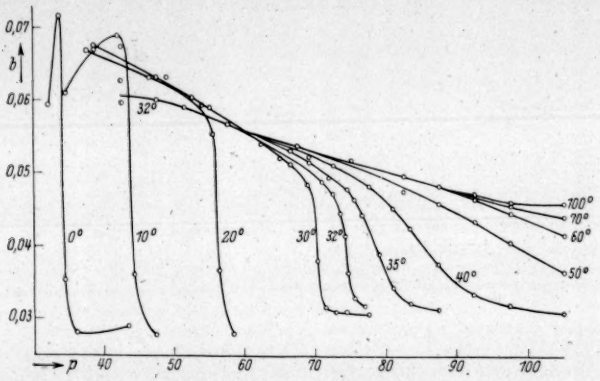


Fig. 12. CO_2, Druckabhängigkeit von b. Temperaturen in C°.

wo p_s der Dampfdruck, v_1 und v_3 die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf sind. v_1 und v_3 ist die erste und dritte Wurzel der Gleichung dritten Grades für v, die man erhält, wenn man in der Zustandsgleichung für p p_s einsetzt. Über die Berechnung der Dampfdrucke aus der van der Waalsschen Gleichung ist schon sehr viel gearbeitet worden[1]), ohne daß man jedoch zu einem befriedigenden Ergebnis gekommen wäre. Das ist auch nicht verwunderlich, denn gerade beim Siededruck ändern sich a und b bei einer bestimmten Temperatur besonders stark (man vgl. die Abschn. A bei H_2 und CO_2). Wenn man also mit Werten von a und b rechnen will, die bei anderen Temperaturen und Drucken die Volumsbeobachtungen richtig wiedergeben, wird man falsche Dampfdrucke finden und umgekehrt. Bei Berücksichtigung der Abhängigkeit dieser Größen von Temperatur und Druck gelingt es jedoch, auch hier zu richtigen Resultaten zu kommen.

Die Integration auf der rechten Seite der Maxwellschen Gleichung läßt sich ohne weiteres ausführen, wenn man berücksichtigt, daß bei einer bestimmten Temperatur und bei dem ganz bestimmten Druck p_s ja auch a und b kon-

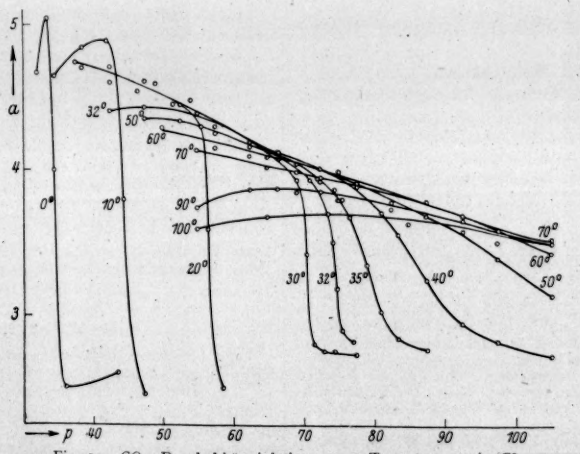


Fig. 13. CO_2, Druckabhängigkeit von a. Temperaturen in C°.

1) Man vgl. z. B. das bekannte Buch von Kuenen, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten, S. 275 ff.

stant sein müssen. Man findet:

$$p_s(v_3 - v_1) = RT \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b} + \frac{a}{v_3} - \frac{a}{v_1},$$

oder mit anderen Worten, die Größe:

$$\Delta = p(v_3 - v_1) + a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_3}\right) - RT \ln \frac{v_3 - b}{v_1 - b}$$

muß für $p = p_s$ verschwinden.

Die praktische Rechnung gestaltet sich dann so, daß man für zwei Drucke p, von denen der eine vermutlich unterhalb, der andere oberhalb des Dampfdruckes liegt, durch graphische Interpolation zunächst die Größen a und b bestimmt, dann aus der Zustandsgleichung die Volumina v_1 und v_3 und endlich Δ berechnet. Sind die Drucke richtig gewählt, so werden die beiden so gerechneten Größen Δ verschiedenes Vorzeichen haben, und liegen die Drucke nur genügend nahe nebeneinander, so kann man den Dampfdruck p_s mit ziemlicher Sicherheit interpolieren.

Zuvor muß aber noch ein Bedenken zerstreut werden. Die Fig. 12 und 13 sehen so aus, als ob a und b für Flüssigkeit und Dampf je verschiedene Werte hätten, oder anders ausgedrückt, als ob die Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand, so wie sie sich van der Waals vorstellte, gar nicht vorhanden wäre. Die Flüssigkeit und der Dampf hätten dann bei jeder Temperatur, jedes für sich, eine eigene Isotherme. Dann läßt sich aber die Maxwellsche Gleichung mit einer geringen Abänderung immer noch zur Berechnung des Dampfdruckes verwenden: Man sucht den Schnittpunkt der beiden Isothermen und berechnet rechter Hand das Integral von v_1 bis zu diesem Schnittpunkt und von dort bis v_3, was auch gleich $p_s(v_3 - v_1)$ sein muß. Die Berechnung wurde für die Temperatur $t = 0^0$ durchgeführt und ergab folgendes:

Zunächst sieht man schon aus den Messungen von Amagat, daß p_s zwischen 34 und 35 Atm. liegen muß; denn für $p = 34$ ist $v(v_3) = 0{,}4576$, für $p = 35$ ist $v(v_1) = 0{,}0477$. Die Extrapolation, um a und b für 34 und 35 Atm. zu finden, ist für die Flüssigkeit ziemlich sicher, sie liefert:

$$b_{fl} = 0{,}0280, \quad a_{fl} = 2{,}51,$$

sowohl für $p = 34$ als auch für $p = 35$.

Für das Gas kann man entweder erstens gefühlsmäßig graphisch extrapolieren und findet dann ungefähr:

für $p = 34$: $b_g = 0{,}0750$, $a_g = 5{,}10$
für $p = 35$: $b_g = 0{,}0818$, $a_g = 5{,}20$.

Oder zweitens man extrapoliert aus den beiden letzten Werten von a und b (für $p = 32$ und $p = 33{,}5$) geradlinig und findet:

für $p = 34$: $b_g = 0{,}0754$, $a_g = 5{,}16$
für $p = 35$: $b_g = 0{,}0834$, $a_g = 5{,}40$.

Dann folgt weiter:

Annahme 1.

$p = 34$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$v = 0{,}150$, $p = 72{,}2$; $v_1 = 0{,}0478$, $v_3 = 0{,}4626$
$\Delta = -4{,}72$.

$p = 35$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$v = 0{,}1754$, $p = 70{,}5$; $v_1 = 0{,}0477$, $v_3 = 0{,}4540$
$\Delta = -5{,}35$.

Annahme 2.

$p = 34$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$v = 0{,}1489$, $p = 72{,}2$; $v_1 = 0{,}0478$, $v_3 = 0{,}4578$
$\Delta = -4{,}56$.

$p = 35$:

Schnittpunkt der beiden Isothermen:

$v = 0{,}1713$, $p = 70{,}9$; $v_1 = 0{,}0477$, $v_3 = 0{,}4395$
$\Delta = -4{,}93$.

Δ ist demnach immer negativ, p_s könnte gar nicht zwischen 34 und 35 Atm. liegen. Und viel anderes kann man a und b wohl nicht extrapolieren.

Man kommt also zu dem Schluß: Die Kontinuität von flüssigem und gasförmigem Zustand im Sinne von van der Waals ist wohl vorhanden, doch ändern sich Kovolumen und Kohäsion gerade in der Nähe des Siededruckes sehr stark, und zwar fallen beide Größen mit zunehmendem Druck.

Die Dampfdruckberechnungen wurden auf Grund dieser Erkenntnis in der zuerst angegebenen Weise durchgeführt.

1. $t = 0^0$.

$p = 34$. Aus $b = 0{,}0460$ (interp.) und $v_3 = 0{,}4576$ berechnet man $a = 4{,}28$, $v_1 = 0{,}0725$
$\Delta = -1{,}33$.

$p = 35$. Aus $b = 0{,}0308$ (interp.) und $v_1 = 0{,}0477$ folgt $a = 2{,}94$, $v_3 = 0{,}5192$
$\Delta = +2{,}98$.

$p_s = 34{,}3$.

2. $t = 10^0$.

$p = 44$. $b = 0{,}0450$ (interpol.), $v_3 = 0{,}3303$; $a = 4{,}07$, $v_1 = 0{,}0716$
$\Delta = -0{,}75$.

$p = 45$. $b = 0{,}0324$ (interpol.), $v_1 = 0{,}0519$; $a = 3{,}09$, $v_3 = 0{,}3861$
$\Delta = +0{,}82$

$p_s = 44{,}5$.

3. $t = 20^0$.

Für $p = 56{,}5$ findet man $b = 0{,}0367$, $a = 3{,}61$ und berechnet daraus $v_1 = 0{,}0579$, $v_3 = 0{,}2229$

$$\Delta = -3{,}24.$$

$p = 57$. $b = 0{,}0323$ (interpol.), $v_1 = 0{,}0578$; $a = 2{,}96$, $v_3 = 0{,}2997$

$$\Delta = +1{,}41.$$

$$p_s = 56{,}85.$$

4. $t = 30^0$.

Da die 30^0-Isotherme in der Nähe des Siededruckes schon fast horizontal verläuft, muß man die Drucke, für die man Δ berechnen will, sehr eng beieinander wählen. Nach einigem Probieren wurde gefunden:

$p = 70{,}7$. $b = 0{,}0356$ (interpol.), $a = 3{,}25$ (interpol.), daraus $v_1 = 0{,}0664$, $v_3 = 0{,}1941$

$$\Delta = -0{,}49.$$

$p = 71$. $b = 0{,}0332$ (interpol.), $v_1 = 0{,}0721$; $a = 2{,}96$, $v_3 = 0{,}2271$

$$\Delta = +0{,}98.$$

$$p_s = 70{,}8.$$

Tabelle IV.

t	p_s ber.	p_s beob.	Beobachter
0^0	34,3	34,25	Villard[1])
		34,3	Kuenen u. Robson[2]), Amagat[3])
		34,55	Zeleny und Smith[4])
10^0	44,5	—	
20^0	56,85	56,3	Villard[1]), Amagat[3])
		56,8	Jenkin und Pye[5])
30^0	70,8	70,7	Amagat[3])

Tab. IV gibt eine Übersicht über die berechneten und beobachteten Dampfdrucke. Die Übereinstimmung muß als sehr gut bezeichnet werden. Man wird einwenden, daß durch diese ganze umständliche Rechnung nicht viel gewonnen ist, da ja die Dampfdrucke nach den Volumsmessungen von Amagat ohnehin schon auf 1 Atm. genau bekannt sind. Das bedeutet aber im Prinzip nur eine Abkürzung der Rechnung, man weiß von vornherein schon angenähert, wo die Größe Δ durch Null gehen wird. Das Wesentliche ist ja eben, daß Δ gerade beim Siededruck sein Vorzeichen wechselt. Wären die Volummessungen weniger dicht, so könnte man a und b nicht mehr so sicher oder überhaupt nicht mehr vernünftig interpolieren, man vergleiche die Verhältnisse beim Wasserstoff, und dann ist jeder Versuch einer Dampfdruckberechnung illusorisch.

1) Villard, Ann. chim. phys. (7) **10**, 387, 1897; Villard und Jarry, C. r. **120**, 1413, 1895.
2) Kuenen und Robson, Phil. Mag. (6) **3**, 149, 1902.
3) Amagat, Journ. phys. (3) **1**, 297, 1892; C. r. **114**, 1097, 1892.
4) Zeleny und Smith, Physik. Zeitschr. **7**, 667, 716, 1906.
5) Jenkin und Pye, Phil. Trans. (A) **213**, 67, 1913.

D) Kritische Daten.

Beim kritischen Punkt sollen $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$ werden. Es wäre nicht richtig, wollte man statt der Differentialquotienten Differenzenquotienten setzen, denn dadurch wird gerade die Singularität der kritischen Isotherme nicht wiedergegeben. Man muß vielmehr mit folgenden umständlichen Formeln rechnen:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2}(1-b') + \frac{2a}{v^3} - \frac{a'}{v^2},$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3}(1-b')^2 + \frac{RT}{(v-b)^2}b'' - \frac{6a}{v^4} + \frac{4a'}{v^3} - \frac{a''}{v^2}.$$

a', b', a'' und b'' bedeuten partielle Differentialquotienten nach dem Volumen bei konstanter Temperatur.

Es wurden zunächst die Größen a und b zwischen 72 und 74 Atm. für $t = 30^0$ und $t = 32^0$ durch graphische Interpolation bestimmt, wobei immer Rücksicht darauf genommen wurde, daß auch für die Volumina mögliche Werte herauskommen müssen. Durch eine weitere reichlich unsichere graphische Interpolation zwischen den Isothermen für 30^0 und 32^0 wurden dieselben Größen auch für die Zwischentemperatur $t = 31^0$ gefunden. Die zugrunde gelegten Werte sind:

Tabelle V.

p	$t = 30^0$		$t = 31^0$		$t = 32^0$	
	b	a	b	a	b	a
72	0,0312	2,80	0,0406	3,49	0,0480	3,91
72,5	311	2,79	382	3,35	472	3,87
73	310	2,78	365	3,23	462	3,81
73,5	310	2,78	352	3,13	448	3,72
74	310	2,78	340	3,04	429	3,61

Für die Größen a', b', a'', b'' wurden in Ermangelung eines Besseren die Differenzenquotienten gesetzt. Es ergab sich dann für $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$ folgendes Wertesystem:

Tabelle VI.

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$				$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T$			
p	$t=30^0$	$t=31^0$	$t=32^0$	p	$t=30^0$	$t=31^0$	$t=32^0$
72,5	−11,5	− 1,7	− 1,4	72,5	− 18,8	+ 0,5	+ 1,3
73	− 4,0	− 1,6	− 1,2	73	−170,6	+ 2,7	− 1,6
73,5	− 5,9	− 1,7	− 0,3	73,5	+260,4	− 2,1	− 0,7

Der Zeichenwechsel von $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)$ erfolgt bei allen Drucken zwischen 30 und 31°. Für diese Temperaturen ist zwar $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)$ immer negativ, ist aber für $p = 73$ dem absoluten Wert nach am kleinsten. Wenn eine lineare Interpolation der Temperatur erlaubt ist, findet man, natürlich angesichts der vielen Interpolationen und Annahmen nur sehr annähernd:

$t_k = 31{,}0^0$, $p_k = 73$ Atm. und daraus $v_k = 0{,}076$.

Diese Zahlen stimmen, soweit man es verlangen kann, mit den experimentell gefundenen Daten überein, das kritische Volumen wieder ziemlich schlecht:

Tabelle VII.

t_k	p_k	v_k	Beobachter
31,9	77	—	Dewar, 1884
—	—	0,0952	Cailletet u. Mathias, 1886
31,35	72,9	0,0948	Amagat, 1892
31,40	—	—	Chappuis, 1894
30,98	72,93	0,0986	Keesom, 1903
31,10	73,00	0,0975	Dorsman, 1908
31,0	72,85	—	Cardoso u. Bell, 1912[1])

Die Verhältnisse liegen verwickelt genug. Eines läßt sich jedoch, wie mir scheint, mit Sicherheit aus allen bisherigen Ausführungen entnehmen: Eine Zustandsgleichung im üblichen Sinne gibt es weder für Wasserstoff noch für Kohlendioxyd, wahrscheinlich überhaupt für gar kein Gas. Und es kann eine solche auch gar nicht in geschlossener Form existieren. Denn gewisse physikalische Vorkommnisse ändern die Zustandsgleichung ganz wesentlich ab. Es sei hier nicht nur die Kondensation genannt, die ja van der Waals durch seine Gleichung zu erfassen suchte. Auf die Frage, ob die Kontinuität von Flüssigkeit und Gas tatsächlich besteht, haben wir schon geantwortet: Ja und nein. Ja insofern, als wirklich Kovolumen und Kohäsion bei der Aggregatzustandsänderung stetig ineinander übergehen, nein insofern, als sich bei diesem Übergang die van der Waalsschen Koeffizienten doch sehr bedeutend ändern. Aber auch andere Umstände haben einen großen Einfluß. So hat sich (s. H_2, Abschn. E)) ein Einfluß der Temperatur an und für sich herausschälen lassen, der beim Wasserstoff so und beim Kohlendioxyd wieder anders ist (CO_2, Abschn. B)). Und endlich verwirrt beim Wasserstoff vielleicht auch das Auftreten des Rotationsanteils der spezifischen Wärme das Bild noch mehr.

Eine theoretische Klärung dieser verworrenen Verhältnisse ist nicht angestrebt worden, sondern nur, die notwendigen Vorarbeiten für eine solche zu liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Koeffizienten, die in der van der Waalsschen Gleichung auftreten, werden als temperatur- und druckabhängig vorausgesetzt und aus zwei gemessenen Werten für die Volumina bei möglichst nahe beieinander liegenden Drucken und derselben Temperatur berechnet.

2. Aus dem Rechenverfahren ergibt sich als genauer Wert für die Gaskonstante $R = 0{,}082051$ l — Atm./Grad-Mol und für die absolute Temperatur des Eispunktes $T_0 = 273{,}20^0$.

3. Das gesamte experimentelle Material bei Wasserstoff und Kohlendioxyd wurde durchgerechnet und es wurden die Ergebnisse in Form von Diagrammen zusammengestellt.

4. Der regelmäßige Gang der Zahlen ist im Koexistenzgebiet Flüssigkeitsdampf gestört, ferner ist ein eigentümlicher Einfluß der Temperatur vorhanden, der bei hohen Drucken und hohen Temperaturen verschwindet. Eine Störung ist vielleicht auch im Temperaturgebiet zwischen 50 und 100° absolut beim Wasserstoff vorhanden.

5. Beim Wasserstoff lassen sich mit den gewonnenen Daten der kritische Druck und das kritische Volumen berechnen, wenn man die kritische Temperatur als bekannt voraussetzt.

6. Beim Kohlendioxyd sind Dampfdruckberechnungen von 0° bis 30°C und eine annähernde Berechnung der kritischen Daten möglich. Das Kovolumen und der Kohäsionsdruck von Flüssigkeit und Dampf gehen dabei stetig ineinander über und nehmen bei jeder Temperatur in der Nähe des Siededruckes ziemlich bedeutend ab.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

(Eingegangen 21. Juni 1930.)

[1]) Literatur über die kritischen Daten des Kohlendioxyds: Dewar, Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884; Cailletet und Mathias, C. r. **102**, 1202, 1886; Amagat, C. r. **114**, 1093, 1322, 1892; Chappuis, C. r. **118**, 976, 1894; Keesom, Diss. Leiden 1904, Comm. Leiden **88**, 1903; Dorsman, Diss. Amsterdam 1908; Cardoso und Bell, Journ. chim. phys. **10**, 497, 1912.

Über die Lichtzerstreuung beim kritischen Punkt.

Von G. Placzek.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institute der Reichs-Universität Utrecht.)

Bekanntlich verlieren die gewöhnlichen Streuformeln in der Nähe des kritischen Punktes ihre Gültigkeit, da in diesem Gebiete die Forderung statistischer Unabhängigkeit der Volumelemente, die eine wesentliche Voraussetzung bei Ableitung dieser Formeln bildet, nicht mehr erfüllt ist. Dies ist zum erstenmal von Ornstein und Zernike[1]) erkannt und klar ausgesprochen worden. Wie diese Autoren gezeigt haben, läßt sich diese Voraussetzung vermeiden, wenn man eine Rechenmethode wählt, die die Korrelation der Schwankungen in expliziter Weise einzuführen gestattet. Es ergibt sich auf diesem Wege, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt (Kp.) das Rayleighsche λ^{-4}-Gesetz ungültig wird und in ein λ^{-2}-Gesetz übergeht und außerdem die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität sich ändert: an Stelle der symmetrischen Winkelabhängigkeit tritt Bevorzugung der Vorwärtsstreuung (Mieeffekt). Beide Erscheinungen sind bei der Streuung an Teilchen von der Größenordnung der Wellenlänge wohlbekannt; da in der Nähe des Kp. die Dimensionen der Dichteschwankungen die gleiche Größenordnung erreichen, ist deren Auftreten in der kritischen Opaleszenz unmittelbar verständlich.

Vor kurzem hat nun Rocard[2]) Überlegungen und Experimente mitgeteilt, aus denen er den Schluß zieht, daß die Ornstein-Zernikesche Theorie nicht auf die Wirklichkeit anwendbar ist. Seine an binären Gemischen angestellten Versuche ergeben keinen Mieeffekt; hingegen zeigen sie, daß die Depolarisation des Streulichts am Kp. nicht gegen Null geht, wie nach der Theorie zu erwarten wäre, sondern einem endlichen Wert zustrebt. Aus einer kritischen Diskussion der vorhandenen Messungen schließt Rocard ferner, daß das λ^{-4}-Gesetz besser mit den Versuchen in Einklang steht als das λ^{-2}-Gesetz. Schließlich weist er darauf hin, daß die Ornstein-Zernikesche Formel den Schwierigkeiten der alten Theorie, die für die gestreute Intensität am Kp. einen unendlichen Wert liefert, nur scheinbar entgeht: die Extinktion, die man durch Integration der Formel über alle Winkel erhält, wird ebenfalls unendlich.

Diese Tatsache, vor deren Aufklärung eine Diskussion der Experimente wohl kaum sinnvoll sein kann, ist indes bereits von Zernike[1]) bemerkt worden, der in der Folge eine direkte Berechnung der Extinktion auf dem Wege über die Strahlungsreibung versuchte und auch einen endlichen Wert hiefür erhielt. Diese Behandlungsweise gibt aber keinen Aufschluß darüber, wie die Streuformel selbst abzuändern ist; außerdem erscheint sie nicht befriedigend, weil ihr die Annahme zugrunde liegt, daß sich die Zustrahlungen der einzelnen Moleküle aufeinander mit Mediumgeschwindigkeit ausbreiten, während — wie die dynamische Interferenztheorie zeigt — in Wirklichkeit die Mediumgeschwindigkeit gerade durch die Superposition dieser (mit Vakuumgeschwindigkeit laufenden) Streuwellen erst entsteht. Das Problem bedarf daher einer neuerlichen Untersuchung, auf die nun eingegangen werden soll. Es wird sich hierbei zeigen, daß die Lösung die Grundlagen der Theorie vollkommen unangetastet läßt; vielmehr ergibt sie sich in einfacher Weise aus der Berücksichtigung des Umstandes, daß — auch bei beliebig großem Streuvolumen, — in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Reichweite der Korrelation der Schwankungen die Gefäßdimensionen erreicht und überschreitet.

Wir schließen uns im folgenden der letzten Arbeit von Ornstein und Zernike[2]) an, in der eine sehr übersichtliche Ableitung ihrer Streuformel gegeben ist. Die Bezeichnungen sind, wo nicht besonders bemerkt, die gleichen wie in der genannten Arbeit.

Der Ansatz für das Feld eines Volumelements

$$b = \frac{\pi \Delta\varepsilon \Delta v}{D\lambda^2} \sin\varphi \qquad (1)$$

(φ Winkel zwischen elektrischem Vektor des einfallenden Lichts und Beobachtungsrichtung) gibt für die gestreute Intensität den Ausdruck

$$I = \frac{\pi^2}{D^2\lambda^4} \sin^2\varphi \left\{ \Sigma \Delta\varepsilon^2 \Delta v^2 \right. \qquad (2)$$
$$\left. + \Sigma\Sigma \Delta\varepsilon_1 \Delta\varepsilon_2 \Delta v_1 \Delta v_2 \cos\left[\frac{4\pi}{\lambda} \left(\sin\frac{\vartheta}{2} \right) (d_1 - d_2) \right] \right\};$$

Hier bedeutet d den Abstand der Ebenen, die in den Aufpunkt Licht gleicher Phase senden, vom Koordinatenursprung, ϑ den Winkel zwischen Beobachtungsrichtung und Fortpflanzungsrichtung des einfallenden Lichts. Setzt man

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho} \Delta\varrho \; [3]),$$
$$\overline{\Delta\varrho_1 \Delta\varrho_2} = a g(r),$$
$$\overline{\Delta\varrho^2} \Delta v = a$$

1) Proceedings Amsterdam **17**, 793, 1914; **18**, 1520, 1916; Physik. Zeitschr. **19**, 134, 1918; **27**, 761, 1926.

2) Cabannes-Rocard, La Diffusion moléculaire de la lumière, Kapitel 15; vgl. auch Y. Rocard, Ann. de physique **10**, 168, 1928.

1) Proc. Amsterdam **18**, 1520, 1916.

2) Physik. Zeitschr. **27**, 761, 1926.

3) Vgl. diesbez. jedoch die Bemerkung am Ende der vorliegenden Arbeit.

und ersetzt man die Summen durch Integrale, so ergibt sich, wenn man zugleich zu natürlichem Licht übergeht,

$$I = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)^2}{D^2 \lambda^4} a V (1 + G_c)(1 + \cos^2 \vartheta) \qquad (3)$$

$$G_c = \int_0^\infty g(r) \cos(cd)\, dv^{1})$$

$$c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

Diese Ableitung bedarf in einer Reihe von Punkten einer genaueren Diskussion. Zunächst ist zu beachten, daß wegen der Anwendung der Methode der fiktiven elektromotorischen Kraft, auf der der Ansatz (1) beruht, die Volumelemente so gewählt werden müssen, daß sie viele Moleküle enthalten[2]); für die Größen jedoch, die die Schwankungen und deren Korrelation bestimmen (a, $ag(r)$), verwenden Ornstein und Zernike Ausdrücke, die für Volumelemente klein gegen Moleküldimensionen berechnet sind und nur für diese Gültigkeit besitzen, nämlich[3])

$$a = \varrho, \quad ag(r) = \frac{3 a F e^{-kr}}{2\pi \varepsilon_0^2 r}, \quad k^2 = \frac{6(1-F)}{\varepsilon_0^2}. \qquad (4)$$

Dies wird man konsequenterweise zu vermeiden suchen, was keine Schwierigkeit hat, da sich die Schwankungswerte für beliebig große Volumelemente leicht aus den obigen durch Integration finden lassen. Sei δ die Dichteschwankung in einem Volumelement vom Volumen τ, so findet man

$$\overline{\delta^2 \tau} = a\,(1 + G_\tau)$$

$$G_\tau = \int_0^\tau g(r)\, d\tau \qquad (5)$$

$$\delta_1 \delta_2 = a\, g(r_{12})\,^{4}).$$

Werden diese Größen anstatt der für gegen Moleküldimensionen kleine Volumelemente in (2) eingesetzt, so ergibt sich an Stelle von (3):

$$I \text{ prop. } a V (1 + G_\tau + \int_\tau^\infty g(r) \cos(cd)\, d\tau$$

$$= a V (1 + G_\tau + G_c - \int_0^\tau g(r) \cos(cd)\, d\tau.$$

Sind die Volumelemente klein gegen λ, so wird der Cosinus im letzten Integral gleich 1 und

$$\int_0^\tau g(r) \cos(cd)\, d\tau = \int_0^\tau g(r)\, d\tau = G_\tau,$$

so daß für I wieder der alte Wert resultiert. Obwohl also die Schwankungsgrößen mit den Dimensionen der Volumelemente stark veränderlich sind, ist es doch gerechtfertigt, zur Berechnung der Zerstreuung die Mittelwerte für beliebig kleine Volumelemente zugrundezulegen. Der physikalische Grund hierfür ist darin zu erblicken, daß mit wachsender Größe der Volumelemente die Schwankung im Innern derselben zunimmt, hierfür aber die Korrelation in entsprechender Weise schwächer wird.

Einen weiteren Punkt bildet die Frage, bis zu welchem Grade die g-Funktion (4) imstande ist, die wirklichen Verhältnisse zu approximieren. Bei ihrer Ableitung aus der von Ornstein und Zernike gefundenen Integralgleichung werden verschiedene Vereinfachungen nötig[1]). Außerdem ist, worauf kürzlich Didlaukies[2]) hingewiesen hat, die Integralgleichung selbst nur als Näherung für kleine Dichten zu betrachten. Beide Einflüsse bewirken, daß der Einfluß der endlichen Moleküldimensionen nur sehr unvollkommen erfaßt wird. Dies hat zur Folge, daß aus der g-Funktion (4) die von den letzteren erzeugte Periodizität, die gerade im kritischen Gebiet besonders ausgeprägt ist, vollkommen verschwunden ist. Nun ist zwar gerade diese Periodizität, worauf an anderer Stelle näher eingegangen werden soll, von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis des Aufbaus der Flüssigkeiten, ihr Einfluß auf die Zerstreuung langer Wellen im kritischen Gebiet ist indes nur ein indirekter (vgl. Anm. 4, S. 1053 1. Sp.), so daß der Gebrauch der sozusagen „verschmierten" g-Funktion (4) gerade für das vorliegende Problem angemessen ist.

Des weiteren ist noch die Frage nach dem Wert der oberen Grenze des Integrals in (3) zu untersuchen. Da die g-Funktion endliche Reichweite hat (die durch $\frac{1}{k}$ gemessen wird) und für große r gegen Null geht, kann man im allgemeinen unbedenklich für die obere Grenze unendlich setzen. Am Kp. selbst ($k = 0$) wird je-

1) Wegen der oberen Grenze dieses Integrals vgl. später.

2) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Les theories statistiques en thermodynamique.

3) Die Kenntnis von a ist zur Bestimmung der allgemeinen Gestalt der Streuformel nicht erforderlich, wohl aber nötig, wenn man die in derselben auftretenden Größen mit beobachtbaren Größen (Kompressibilität) in Verbindung setzen will.

4) Diese Gleichung gilt streng nur für r_{12}, die groß gegen die Ausdehnung der Volumelemente sind; für kleinere r_{12} tritt außerdem noch eine Verzerrung der g-Funktion ein. Da es für die gewöhnliche Lichtzerstreuung im kritischen Gebiet aber gerade auf das Verhalten der g-Funktion in großen Abständen ankommt, kann dies für das Folgende außer Betracht bleiben.

1) F. Zernike, l. c.

2) Ann. d. Phys. **5**, 205, 1930.

doch die Reichweite der Korrelation unendlich; bei Annäherung an denselben muß man daher in ein Gebiet gelangen, wo sie von der Größenordnung der Gefäßdimensionen wird und über diese hinauswächst. In diesem Falle muß die obere Grenze endlich gelassen werden; tun wir dies und integrieren wir über eine Kugel vom Radius R, so ergibt sich durch Einsetzen aus (4):

$$G_c = \frac{3F}{\varepsilon_0^2} \int_0^R \int_{-1}^{+1} r e^{-kr} \cos(cr\cos\vartheta')\, d\cos\vartheta'\, dr \tag{6}$$
$$= \frac{6F}{\varepsilon_0^2 (k^2 + c^2)} \left| 1 - e^{-kR} \left(\frac{k \sin cR}{c} + \cos cR \right) \right|.$$

Für $R = \infty$ wird dies

$$\frac{6F}{\varepsilon_0^2 (k^2 + c^2)}; \tag{6a}$$

dies ist das von Ornstein und Zernike gefundene Resultat. Man sieht, daß dieser letztere Ausdruck und daher auch die gestreute Intensität am Kp. ($k = 0$) für $\vartheta = 0$ ($c = 0$) unendlich wird. Dieses ist der Grund für das Unendlichwerden der Extinktion. Wie indes Betrachtung von (6) zeigt, ist dieser Schluß hier nicht gerechtfertigt, da es auf das Verhalten der Größen kR und cR ankommt. Für die Diskussion von (6) unterscheidet man zweckmäßig verschiedene Fälle nach dem Wert dieser beiden Größen. Hierbei sei durchwegs $R \gg \lambda$ vorausgesetzt.

1. $kR \gg 1$ (Reichweite der Korrelation klein gegen Gefäßdimensionen). Dieser Fall ist der allein experimentell realisierbare, wie man durch Abschätzung von k leicht erkennen kann. Hierzu ist k mit der Kompressibilität (bei Gemischen mit der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks) in Verbindung zu bringen. Beachtet man, daß ε_0 von der Ordnung der Moleküldimensionen ist, so gelangt man zu der Abschätzung $k \sim 10^{12} \Delta T$ (ΔT Entfernung vom Kp.). Um $k \sim 1$ cm zu machen, müßte man also bis auf 10^{-12} Grad an den Kp. herankommen.

Es geht hier (6) für alle c in (6a) über.

2. $kR \ll 1$; unmittelbare Nähe des Kp. Für nicht zu kleine Winkel ist $cR \gg 1$, hier ergibt sich wiederum die alte Formel (6a). Für $cR \ll 1$ jedoch wird

$$G_c = \frac{3FR^2}{\varepsilon_0^2} \tag{6b}$$

unabhängig von der Entfernung vom Kp.

Tatsächlich bleibt also die Streuung auch für $k = 0$, $c = 0$ endlich; für alle experimentell realisierbaren Fälle jedoch behält die Ornstein-Zernikesche Formel Gültigkeit.

Wir schreiten nunmehr zur Berechnung der Extinktion. Hierfür hat man den Ausdruck

$$h = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)^2}{D^2 \lambda^4} aV \left\{ \frac{16\pi}{3} + 2\pi \int_0^{2\pi} G_c (1 + \cos^2\vartheta) \sin\vartheta\, d\vartheta \right\} \tag{7}$$

zu bilden. Für $kR \gg 1$ berechnet sich das Integral zu

$$J = \frac{24F}{\varepsilon_0^2 c_0^2} \left| -1 - 2u + (1 + 2u + 2u^2) \ln\left(1 + \frac{1}{u}\right) \right|, \tag{8}$$

wobei $\frac{4\pi}{\lambda} = c_0$ und $\frac{k^2}{c_0^2} = u$ gesetzt sind. In diesem Ausdruck kommt R nicht mehr vor, so daß man die Resultate für beliebige Form des Streuvolumens gültig ansehen kann. Für $u > 1$ (Reichweite der Korrelation kleiner als Wellenlänge) geht (8) in

$$J = \frac{16F}{\varepsilon_0^2 k^2} \left(1 - \frac{1}{2} u^{-1} + \frac{7}{20} u^{-2} - \frac{11}{40} u^{-3} + \cdots\right)$$

über. Beschränkt man sich auf das konstante Glied, so wird die Extinktion

$$h = \frac{16\pi A}{3\lambda^4} \frac{1}{1 - F} = \frac{16\pi}{3} \frac{A}{\lambda^4} (1 + G) \Bigg| \tag{7a}$$
$$A = \frac{\pi^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\right)^2 aV}{D^2}. \Bigg|$$

Dies ist die klassische Formel; $\frac{1}{1 - F} = 1 + G$ ist der Kompressibilität proportional.

Nimmt man noch das Glied mit u^{-1} hinzu, so wird

$$h = \frac{16\pi}{3} \frac{A}{\lambda^4} \left| 1 + \frac{6F}{\varepsilon_0^2 \left(k^2 + \frac{c_0^2}{2}\right)} \right| \tag{7b}$$
$$= \frac{16\pi}{3} \frac{A}{\lambda^4} \frac{1}{1 - F + \frac{4\pi^2 \varepsilon_0^2}{3\lambda^2}};$$

(7b) gibt die experimentellen Resultate von Zernike[1]) gut wieder. Dieser Forscher erhielt für $\frac{1}{h}$ als Funktion von ΔT eine Gerade, die die Abszisse nicht im Kp. selbst, sondern bei einer etwas tieferen Temperatur schneidet. Da k^2 und $1 - F$ proportional ΔT, so sieht man, daß aus (7b) das gleiche Ergebnis folgt. Übrigens

1) F. Zernike, L'opalescence critique. Thèse Amsterdam 1915.

zeigt $\frac{1}{f}$, das wegen $G_c \gg 1$ auch als Maß für $\frac{1}{h}$ genommen werden kann, nicht nur für $\epsilon_0^2 \ll k^2$, sondern noch für Werte von $\frac{\epsilon_0^2}{k^2} \sim 1$ und mehr einen sehr annähernd geradlinigen Verlauf mit ΔT. Für $u \ll 1$ (Korrelationsreichweite groß gegen Wellenlänge) wird

$$h = \frac{3A}{\varepsilon_0^2 \lambda^2}\left\{2\ln\left(\frac{\epsilon_0}{k}\right) - 1\right\} = \frac{3A}{\varepsilon_0^2 \lambda^2}\left\{2\ln\left(\frac{2\pi\varepsilon_0}{\lambda\sqrt{1-F}}\right) - 1\right\}. \quad (7c)$$

Wegen des großen Wertes von $\frac{1}{k}$ ist der Logarithmus für Veränderungen von λ sehr unempfindlich, es gilt daher das λ^{-2}-Gesetz. Die $\frac{1}{h} - \Delta T$-Kurve muß in diesem Gebiet eine starke Krümmung nach unten zeigen. Die Messungen von Zernike reichen nicht nahe genug an den Kp. heran, um in dieses Gebiet zu gelangen. Eine experimentelle Prüfung dieser Aussage liegt aber durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Schließlich sei noch die Extinktion für den Kp. selbst angegeben; es wird hier

$$h = \frac{6A}{\varepsilon_0^2 \lambda^2}(\gamma - \tfrac{1}{2} + \ln \epsilon_0 R) \quad (7d)$$

(γ Eulersche Konstante $= 0{,}577$).

Die Extinktion bleibt somit endlich für jedes endliche Volumen; es ist nützlich, zu bemerken, daß (7c) annähernd in (7d) übergeht, wenn man die Reichweite der Korrelation $\frac{1}{k}$ durch R ersetzt.

Nunmehr können wir uns den Experimenten von Rocard zuwenden. Formel (6a) fordert nach wie vor die Anwesenheit eines Mieeffekts im kritischen Gebiet. Daß dieser von Rocard nicht gefunden worden ist, braucht aber nicht wunderzunehmen; bei normalen Gefäßdimensionen wird nämlich bei Annäherung an den Kp. schon im Gebiete der klassischen Streuung $\frac{1}{h} \sim R$, es tritt daher bereits Mehrfachstreuung ein, bevor noch die Einzelstreuung assymetrisch geworden ist. Umsomehr wird das der Fall sein, wenn man bei weiterem Sinken der Temperatur in das Gebiet gelangt, wo der Mieeffekt zu erwarten ist. Dieser wird dann durch die starke Mehrfachstreuung vollkommen verwischt. Es wäre aber vielleicht möglich zu versuchen, diesen Umstand durch Wahl eines sehr kleinen Streuvolumens auszuschalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Frage der Wellenlängenabhängigkeit. Hier berücksichtigt Rocard, — wegen des Unendlichwerdens des von ihm benützten Ausdrucks für die Extinktion am Kp. — nur die Messungen, die nicht in Extinktion, sondern im direkten Streulicht ausgeführt wurden und denen er selbst keinen großen Wert zuschreibt. Hingegen wurden in Extinktion sorgfältige Messungen von Andant[1]) ausgeführt, die das durch (7c) geforderte λ^{-2}-Gesetz in vollkommener Weise bestätigen. Somit scheint der Schluß berechtigt, daß die Theorie der kritischen Opaleszenz sehr wohl auf die Wirklichkeit anwendbar ist und den gesamten Tatsachen dieses Erfahrungsgebietes in vollständiger Weise gerecht wird.

Es bleibt nunmehr noch übrig, den Zusammenhang zwischen den Schwankungen der Dichte und der Dielektrizitätskonstante (Dk.) etwas genauer zu betrachten. Mit Recht haben Rocard und Ramanathan[2]) darauf hingewiesen, daß es nicht gestattet ist, die Größe $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ mit Hilfe einer makroskopischen Beziehung, wie z. B. der Lorentz-Lorenzschen, zu berechnen. Vielmehr ist zu beachten, daß das Moment eines Volumelements durch das Produkt $A\mathfrak{E}'$ (A Polarisierbarkeit, $\mathfrak{E}'$ am Volumelement angreifende Feldstärke), wobei A durch die Moleküle des VE. selbst, $\mathfrak{E}'$ hingegen durch die der anderen VE. bestimmt wird, worauf bei der Bildung des Differentialquotienten $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}$ geachtet werden muß. Es hat sich in den letzten Jahren eine lange Diskussion über die Frage entsponnen, ob $\mathfrak{E}'$ bei der Berechnung der Schwankungen der Dk. als Konstante angesehen werden könne oder dessen Schwankungen ebenfalls in Rechnung zu stellen sind. Die Frage kann indes sehr einfach behandelt werden. Man hat zu setzen:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\delta\varepsilon}{\partial\varrho}\Delta\varrho + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\beta}\Delta\beta$$

($\mathfrak{E}' = \beta\mathfrak{E}$, β im allgemeinen komplex).

Wird dies in (2) eingesetzt, so treten außer den alten noch die folgenden neuen Mittelwerte auf:

$$\overline{\Delta\beta^2},\quad \overline{\Delta\varrho\Delta\beta},\quad \overline{\Delta\varrho_i\Delta\beta_k},\quad \overline{\Delta\beta_i\Delta\beta_k}.$$

Da β und ϱ in Verbindung stehen, sind diese Mittelwerte mit Hilfe von a und $ag(r)$ auswertbar. Wie man bereits ohne Rechnung erkennt, wird $\overline{\Delta\beta^2}$ von Null verschieden sein, die Schwankungen des angreifenden Feldes sind also apart

1) A. Andant, Journal de physique **5**, 193, 1924.
2) Y. Rocard, C. R. **180**, 212, 1925; K. R. Ramanathan, Ind. Journ. of Phys. **1**, 413, 1927. Weitere Literatur bei Cabannes l. c. und Didlaukies l. c.

zu berücksichtigen. Die Mittelwerte der Produkte werden im allgemeinen klein sein, im kritischen Gebiet könnten sie aber vielleicht von Wichtigkeit werden. Diese Frage bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Ferner erkennt man, daß die Beziehung $\Delta\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\Delta\varrho$ zur Voraussetzung hat, daß die Dk. eines Volumelements nur von der Anzahl der darin befindlichen Moleküle, nicht aber von deren Verteilung abhängt. Will man auch die letztere berücksichtigen, so wird man auf die Probleme des molekularen Feldes geführt[1]). Wenn indes mehrfach versucht worden ist, die Streuformeln in Hinblick auf die Wirkung des molekularen Feldes zu modifizieren, so kann dem nicht beigestimmt werden. Wegen der sehr schnell wechselnden Natur des molekularen Feldes ist es nämlich nicht gestattet, dessen Änderungsgeschwindigkeit gegenüber der Frequenz des einfallenden Lichtes zu vernachlässigen. Dasselbe trägt daher nichts zur gewöhnlichen Lichtzerstreuung bei, für die die alten Formeln gültig bleiben; hingegen muß ein großer Teil des kontinuierlichen Ramanspektrums, das in einer Reihe von Flüssigkeiten beobachtet worden ist, mit ihm in Verbindung gesetzt werden. Wie durch in letzter Zeit angestellte Versuche, über die an anderer Stelle berichtet wird, gezeigt werden konnte, wächst in der Nähe des Kp. der kontinuierliche Ramaneffekt an; es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die von Rocard und Andant[1]) gefundene teilweise Depolarisation des (unzerlegten) Streulichts am Kp. auf Rechnung dessen zu setzen ist. Auf die große Bedeutung des kontinuierlichen Ramaneffekts für die Molekulartheorie der Flüssigkeiten und seine theoretische Behandlung, bei der die Periodizität der exakten g-Funktion eine entscheidende Rolle spielt, kann hier nicht mehr eingegangen werden.

1) Vgl. hierzu die Arbeiten von Gans, Rocard und Didlaukies.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß für die Lichtzerstreuung in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes die Dimensionen des Streuvolumens von Wichtigkeit werden, und der Meinung Ausdruck gegeben, daß nach Berücksichtigung dieses Umstandes die von Rocard gegen die Gültigkeit der Ornstein-Zernikeschen Theorie erhobenen Bedenken nicht mehr zu Recht bestehen. Ausdrücke für seitliche Streuung und Extinktion werden angegeben und auf neue experimentelle Möglichkeiten zur Prüfung der Theorie wird hingewiesen.

Herrn Professor Ornstein möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank sagen.

1) Y. Rocard, l. c., vgl. auch A. Andant et Y. Rocard, Bull. Soc. Fr. de phys. 6 mars 1925.

Utrecht, physisch laboratorium, im August 1930.

(Eingegangen 5. September 1930.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VI. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN KÖNIGSBERG, PR., VOM 4.—7. SEPTEMBER 1930.

R. Seeliger (Greifswald), Das Eingreifen der Atomphysik in die technische Anwendung der Gasentladungen.

Unter den Gebieten, auf denen man versucht hat, atomphysikalische Überlegungen der Lösung technischer Aufgaben dienstbar zu machen, nimmt die Physik der Gasentladungen historisch und sachlich eine ausgezeichnete Stellung ein, wohl einfach deshalb, weil man es hier zu tun hat mit den Auswirkungen der einfachsten und am besten bekannten Elementarereignisse, nämlich der Zusammenstöße zwischen Ladungsträgern und isolierten Gasmolekeln. Das vorliegende Referat sollte eine zusammenfassende Übersicht geben, in welchem Umfang und in welchen Richtungen hier greifbare Erfolge bereits vorliegen und wie sich weiterhin die Situation gestalten wird; die ausführliche Publikation ist in der Zeitschr. f. techn. Physik zu finden.

Nach einer orientierenden Übersicht über die wichtigsten Anwendungsgebiete der Gasentladungen in der Elektrotechnik (Gasentladungen als Schaltelemente, beleuchtungstechnische Anwendungen, chemische und thermische Wirkungen, Gasentladungen als unerwünschte und zu bekämpfende Begleiterscheinungen, sekundäre Effekte) und nach Ausführungen allgemeiner Art über die Verschiedenheiten der Problemstellungen in der reinen und in der angewandten Physik mit Erläuterungen durch einige typische Beispiele werden zuerst die elementaren für die Theorie der Gasentladungen in Betracht kom-

menden Vorgänge besprochen. Es sind dies die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasteilchen unterhalb und oberhalb der Resonanzspannung einschließlich insbesondere auch der Ausbeutefragen, die Wiedervereinigung zwischen Elektronen und Ionen, die Zusammenstöße zwischen Ionen und Gasteilchen, die Ereignisse bei Ionen- und Elektronenstößen gegen feste materielle Wände, die Stöße zweiter Art und die kumulativen Effekte. An drei konkreten Beispielen (Diskussion der für die Lichtausbeute naturgemäß sehr schädlichen Wärmeerzeugung in Leuchtröhren, Theorie der Rückzündungen in *Hg*-Gleichrichtern, Steuerbarkeit von Gasentladungen) wird eingehender gezeigt, wie man durch eine vernünftige theoretische Betrachtungsweise zu praktischen Folgerungen kommen kann. Die Besprechung dieser Beispiele führt von selbst in stufenweiser Komplikation zu allen den schwierigeren Problemen, bei denen Raumladungen und integrale Effekte mehr und mehr eine Rolle spielen und man bald an die Grenzen geführt wird, wo vorerst nur intuitive Verwertung von Erfahrungen und qualitative Überlegungen wirklich weiterführen können.

K. Krüger und H. Plendl (Berlin-Adlershof), Untersuchungen über Schwunderscheinungen bei kurzen Wellen. (Vorgetragen von K. Krüger.)

Im Kurzwellen-Großstationsverkehr wird heute eine Fadingverminderung vielfach dadurch erzielt, daß auf der Empfangsseite Kombinationen von mehreren Antennen mit räumlichem Abstand oder verschiedener Polarisation verwendet werden. Die ausgleichende Wirkung beim Empfang mit räumlich getrennten Systemen kommt dadurch zustande, daß mehrere getrennte Wegbündel zwischen Sender und Empfänger benutzt werden, welche dem Schwund nicht gleichzeitig unterliegen. In vielen Fällen, namentlich bei beweglichen Stationen, ist aber die Ver-

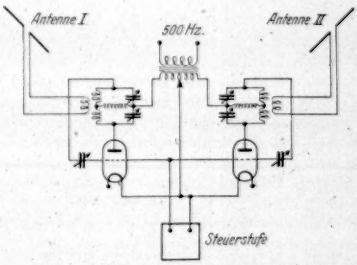


Fig. 1.

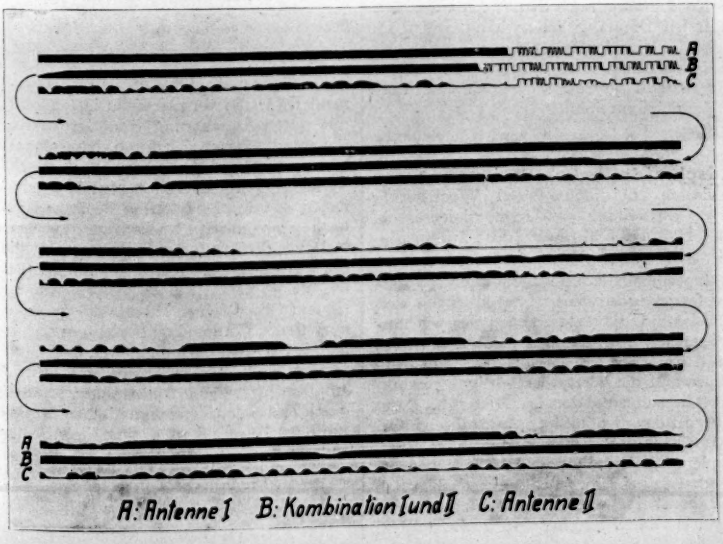


Fig. 2.

wendung mehrerer getrennter Empfangssysteme nicht durchführbar. Es wird nun hier über eine Methode berichtet, welche die Trennung der Wegbündel bereits am Sender vornimmt, so daß man auf der Empfangsseite mit einem einzigen System auskommt. Diese Methode beruht im wesentlichen darauf, daß nach Fig. 1 am Sender mit zwei verschieden orientierten Antennen gearbeitet wird, welche jedoch nicht gleichzeitig strahlen, sondern im Takt einer Modulationsfrequenz abwechselnd erregt werden. Als Antennen wurden bei den Versuchen hauptsächlich zwei zueinander senkrechte Horizontaldipole benutzt, von denen der eine in der Nord-Südrichtung, der andere in der Ost-Westrichtung lag. Die Empfangsbeobachtung erfolgte an mehreren Punkten im Süden des Senders, wobei die Schwunderscheinungen über längere Zeit mit einem Schnellschreiber (Rekorder) aufgezeichnet wurden. Der Vergleich mit dem normalen Sender fand in der Weise statt, daß bei konstanter Strahlleistung abwechselnd mit jeder der beiden Einzelantennen und mit deren Kombination gesendet wurde, in Folgen von etwa 5 Minuten. Fig. 2 zeigt solche Vergleichsstreifen, aufgenommen in 525 km Entfernung vom Sender bei einer Wellenlänge von etwa 50 m. Der obere und untere Streifen (*A* und *C*) entspricht dem normalen Sender mit nur einer Antenne, während der mittlere Streifen (*B*) von der Kombination beider Antennen herrührt. Es zeigt sich, daß die Kombination auch dann noch einen fast schwundfreien Empfang liefern kann, wenn die Feldstärke der Einzelantennen zeitweilig ziemlich starken Schwankungen unterliegt. Die Figur dient als Beispiel für eine sehr große Zahl derartiger Vergleichsstreifen.

R. Goldschmidt (Berlin), Ferromagnetische Materialien bei schwachen Wechselfeldern[1]. (Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Fernmeldekabelfabrik der AEG.)

Die experimentelle und theoretische Untersuchung ferromagnetischer Materialien hat sich vorzugsweise auf die Bestimmung der Verhältnisse bei starken magnetischen Feldern erstreckt, insbesondere also auf den Verlauf der Magnetisierungskurve und die Werte der Sättigungsinduktion, der Remanenz und der Koerzitivkraft. Demgegenüber ist das nicht minder physikalisch interessante und technisch in den letzten Jahrzehnten insbesondere für die Fernmeldetechnik bedeutsame Verhalten bei schwachen magnetischen Feldern, vor allem bei schwachen magnetischen Wechselfeldern, erheblich seltener untersucht worden.

1) Siehe auch Zeitschr. f. techn. Phys. H. **11**, 1930.

Die grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Rayleigh[2]). Rayleigh bestimmt die Form der Hystereseschleife bei kleinen Feldamplituden und findet, daß sich der Verlauf der *BH*-Kurve durch die Beziehung darstellen läßt:

$$\mathfrak{B} = \mu_0 \mathfrak{H} + 2\nu \mathfrak{H}^2 .$$

Dabei sind μ_0 und ν dem Material eigentümliche Konstanten (erste und zweite Rayleigh-Konstante). Daraus ergibt sich, daß die Amplitudenpermeabilität bei schwachen Feldern durch die Beziehung dargestellt werden kann:

$$\mu = \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{H}} = \mu_0 + 2\nu \mathfrak{H} .$$

Die Permeabilität steigt also proportional der Feldstärke an und strebt für die Feldstärke o einem Grenzwert, der Anfangspermeabilität μ_0 zu.

Aus den Beziehungen von Rayleigh leitete Jordan[3]) Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten ferromagnetischer Materialien bei schwachen Wechselfeldern ab. Er findet, daß die zweite Rayleigh-Konstante ein Maß für die bei schwachen Feldern auftretenden Hystereseverluste ist und als Hysteresekonstante zweckmäßig bezeichnet direkt die Größe des Hysterese-Verlustwinkels ergibt. Daraus folgt, daß zwischen dem Hysterese-Verlustwinkel und der relativen Permeabilitätsänderung bei schwachen Feldern in Abhängigkeit von der Feldstärke ein für alle Materialien konstantes Verhältnis k besteht, das den Wert besitzt:

$$k = \frac{3\pi}{4} = 2{,}36 .$$

Die Konstanz dieses Verhältnisses ist experimentell für die verschiedenartigsten Materialien mit guter Annäherung bestätigt worden; Abweichungen lassen sich durch eine einfache Erweiterung des Rayleighschen Ansatzes erklären[4]). — Darüber hinaus konnte Jordan zeigen, daß neben den durch Hysterese bedingten Verlusten noch eine durch Nachwirkungserscheinungen bedingte Verlustkomponente auftritt, die auch bei verschwindend kleinen Feldamplituden erhalten bleibt (Nachwirkungsverlustkonstante)[3]).

Auf Grund seiner Theorie des Ferromagnetismus findet Gans eine Beziehung für die Abhängigkeit der Amplitudenpermeabilität bzw. Suszeptiblität bei verschwindend kleiner Feldamplitude (reversible Permeabilität) von der Magnetisierung des ferromagnetischen Materials mit starken Gleichfeldern[5]). Diese Abhängigkeit

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. S. 225, 1887.
3) H. Jordan, ENT I, H. **1**, S. 7, 1924.
4) H. Jordan, Zeitschr. f. techn. Phys. H. 1, S. 2, 1930.
5) R. Gans, Göttinger Nachrichten S. 197, 1910; S. 118, 1911; Ann. d. Phys. **23**, 399, 1907; **27**, 1, 29, 301, 1909.

E 391 Stahldraht E 382 Weiches Eisen E 384 Transformatorenblech E 388 Nikalloy A E 386 Nikalloy B E 378 Mymetall

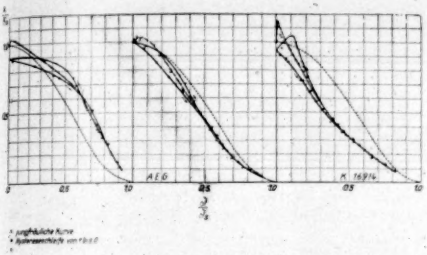


Fig. 1. Suszeptibilität (1. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

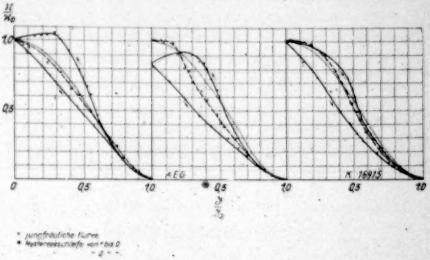


Fig. 2. Suszeptibilität (1. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

die sich formelmäßig unter Voraussetzung reversibler Verhältnisse darstellen läßt als:

$$\frac{\varkappa_r}{3\varkappa_0} = \frac{1}{x^2} - \frac{1}{\mathfrak{Sin}^2 x}$$

$$\frac{J}{J_\infty} = \mathfrak{Cotg}\, x - \frac{1}{x},$$

soll universell für alle ferromagnetischen Materialien Gültigkeit besitzen. Experimentelle Prüfungen dieser Beziehung, die von Gans selber[6]) und auch von einer Reihe anderer Autoren[7]) unter den verschiedensten Gesichtspunkten durchgeführt wurden, ergaben in erster Annäherung eine für ferromagnetische Verhältnisse ausgezeichnete Bestätigung der Theorie. Es zeigte sich jedoch, daß sich diesem zweifellos vorliegenden Grundgesetz noch Erscheinungen überlagern, die gewisse Abweichungen bedingen, welche zwar dem Absolutbetrag nach in den meisten Fällen nicht sehr erheblich sind, jedoch physikalisch im Sinne einer Theorie des Ferromagnetismus von Interesse und auch für die Fragen der Technik bei den mit „Stabilität ferromagnetischer Materialien" bezeichneten Erscheinungen nicht ohne Bedeutung sind[8]).

Zur weiteren Klärung dieser Verhältnisse sind nun an einer Reihe von Materialien, die sich besonders durch ihre Anfangspermeabilität unterscheiden, Untersuchungen ausgeführt worden[9]). Es wurden Materialien mit Werten der Anfangspermeabilität von etwa 100, 200, 500, 900, 1200 und 3200 gewählt, also ein Bereich von 5 Oktaven. Die Untersuchung an diesen Materialien erstreckte sich auf das Verhalten der Permeabilität und der Hysteresekonstante bei kleinen Feldamplituden in Abhängigkeit von der Magnetisierung. Die Messungen wurden mit Wechselstrom an Ringproben ausgeführt;

Chemische Analyse der untersuchten magnetischen Materialien.

Material	Fe	Ni	Cu	Si	Mn	C	P	S
Stahldraht	98,5	–	–	0,14	0,46	0,17	0,014	0,015
Weiches Eisen	99,3	–	–	0,03	0,45	0,04	0,011	0,024
Transformatorenblech	96,3	–	–	3,5	0,11	–	0,010	–
Nikalloy (schwach gegl.)	49,71	48,29	–	0,19	0,74	–	0,011	–
Nikalloy (ausgeglüht)	49,71	48,29	–	0,19	0,74	–	0,011	–
Mymetall	19,06	75,01	4,89	0,18	0,15	0,06	0,012	0,016

die hierbei benutzte Meßmethode wurde bereits an anderer Stelle beschrieben[10]). Dabei wurde die Permeabilität aus der gemessenen Induktivität und der Hysterese-Verlustwinkel aus dem gemessenen Hysterese-Verlustwiderstand in bekannter Weise bestimmt[11]). Die Reduktion der Permeabilität auf die Feldamplitude Null geschah gemäß der im Anfang aufgeführten linearen Rayleighschen Beziehung. Der Wert der Hysteresekonstante wurde aus der ebenfalls linearen Abhängigkeit des Hysterese-Verlustwinkels von der Feldamplitude bestimmt.

Die Untersuchungen ergaben bei weichem Eisen, Stahl und Transformatorenblech verschiedenartige Abweichungen von der theoretischen Kurve (in den Fig. 1 u. 2 gestrichelt). Insbe-

6) R. Gans, Physik. Zeitschr. **11**, 988, 1910; **12**, 1073, 1911.

7) W. Steinhaus und E. Gumlich, Verh. d. Phys. Ges. **17**, S. 271, 369; Arch. f. El. Bd. IV, S. 89, 149, 1916; G. I. Sizoo, Ann. d. Phys., 5. Folge, Bd. 8 S. 270; A. Ebinger, Zeitschr. f. techn. Phys. Bd. 11, H. 6, S. 221, 1930; Radovanowic, Jour. d. Genève Bd. **32**, S. 315, 1911; P. Weiß und R. Renger, A. f. El. Bd. II, S. 406, 1913.

8) R. Goldschmidt, VDE, Fachbericht-Sonderheft S. 108, 1929.

9) Die Messungen wurden von Herrn Ing. Läkmäker ausgeführt.

10) R. Goldschmidt, Zeitschr. f. tech. Phys. Bd. **11**, H. 1, S. 8, 1930.

11) Siehe Jordan l. c. 3.

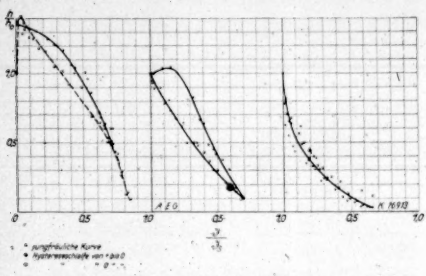


Fig. 3. Hysterese (2. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

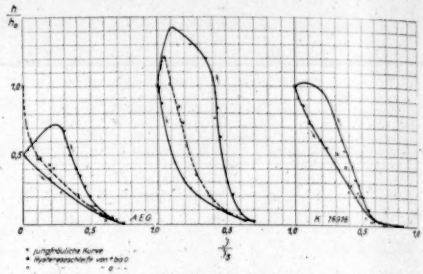


Fig. 4. Hysterese (2. Rayleigh-Konstante) als Funktion der Magnetisierung.

sondere ist auf das anfängliche Ansteigen der Permeabilität beim Beginn der jungfräulichen Kurve hinzuweisen. Ferner ist bemerkenswert, daß Stahldraht beim Durchlaufen der Hysteresesschleife für die Magnetisierung Null den Anfangswert der Permeabilität nicht wieder erreicht. Bei den Eisen-Nickel-Legierungen ergibt sich eine für alle drei untersuchten Materialien gleichartige Abweichung von der theoretischen Kurve. Während die Werte der jungfräulichen Kurve recht gut mit der theoretischen Kurve übereinstimmen, erhält man beim Rücklauf auf der Hysteresesschleife schon vor Erreichung der Remanenz eine starke Abweichung (Fig. 1 u. 2).

Bei der Bestimmung der Hysteresekonstante ist die Meßgenauigkeit naturgemäß geringer als bei der Ermittlung der Permeabilität, da sie ja aus den 1 bis 2proz. Änderungen der Permeabilität bzw. aus den dem Absolutbetrag nach entsprechenden Änderungen des Verlustwiderstandes bestimmt werden muß. Es läßt sich jedoch die Form der Abhängigkeit deutlich erkennen; auch hier scheinen sich einer allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit durch sekundäre Ursache bedingte Abweichungen zu überlagern; insbesondere ergibt sich wiederum bei Stahldraht, aber auch bei Nikalloy B, ein gegenüber den anderen Materialien stark abweichendes Verhalten (Fig. 3 u. 4).

Diskussion.

Herr J. Pfaffenberger (Berlin-Mariendorf): Die Ganssche Beziehung der reversiblen Permeabilität ist gut erfüllt für Material in definiertem Zustand (z. B. ausgeglüht). Ist das Ferromagnetikum stark mechanisch beansprucht, so ergeben sich sowohl bei plastischer als auch elastischer Verspannung Abweichungen von der schematischen Kurve.

Herr Goldschmidt: Die von den Diskussionsrednern als Ursache der Abweichungen angenommenen mechanischen Verspannungen werden zum Teil auch durch die gezeigten Kurven nahegelegt.

K. Herrmann (Berlin-Charlottenburg), Zur röntgenographischen Strukturerforschung des Gelatinemicells.

Das Röntgenbild der Gelatine ist von Katz und Gerngroß eingehend untersucht worden. Es läßt auf das Vorhandensein amorpher und kristalliner Bestandteile schließen. Bei Dehnung der Gelatine wird ihr Diagramm identisch mit dem Röntgenbilde des Kollagens (der Sehne).

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen führte zunächst bei ungedehnten, lufttrockenen Präparaten zur Auffindung eines weiteren, bisher unbekannten „kristallinen" Ringes, der sich bei der Dehnung in die bekannten vier Schichtlinienpunkte des Dehnungsdiagramms aufspaltet und somit die bislang noch unklare Herkunft dieser Schichtlinienpunkte erklärt.

Die röntgenographische Analyse der Quellung und Dehnung gliedert das Gelatinemicell in den Aufbau anderer hochmolekularer Naturstoffe, wie Zellulose und Kautschuk, ein, bei denen K. H. Meyer und H. Mark eine Micellarstruktur aufzeigten in der Art, daß die Micelle durch eine im wesentlichen nebenvalenzmäßige Aneinanderlagerung von Hauptvalenzketten zustande kommt.

Es wird die Erkenntnis gewonnen, daß das Dehnungsdiagramm eine gleichzeitige Ausrichtung des „kristallinen" wie des „amorphen" „Bestandteils" aufweist, daß also beide Ausrichtungen offenbar kohärente Vorgänge sind. Der aufgespaltene amorphe Ring („Halo") ist sehr ähnlich den von Glamann, Herrmann und Krummacher (Zeitschr. f. Kristallogr. 74, 73, 1930) erhaltenen Röntgenaufnahmen kristallin-

flüssiger Substanzen im Magnetfelde, die als von parallelorientierten, langgestreckten Molekülen herrührend gedeutet werden. Unter Berücksichtigung der rein chemischen Erfahrung über den Bau der Eiweißstoffe ergibt sich folgendes Bild:

Die Polypeptidketten als Bauelemente sind nur in ihrem mittleren Teile durch nebenvalenzmäßige Bindungen zu einem Micellarkristallit vereinigt. An den Enden des Micells indes fehlen diese Querverbindungen, so daß das Micell „ausgefranst" erscheint. Die Fransen, also die freibeweglichen Enden des Micells, vermitteln durch Betätigung der Nebenvalenzen den intermicellaren Zusammenhalt des Gels.

Es zeigt sich nicht allein eine befriedigende Erklärung des röntgenographischen Befundes, indem so das Drehmoment entsteht, welches zur gemeinsamen Ausrichtung der Micelle bei der Dehnung nötig ist. Auch eine Anzahl wichtiger Eigenschaften der Gelatine findet eine zwanglose Erklärung, von denen nur die Quellbarkeit und die auffälligen Elastizitätseigenschaften erwähnt seien.

Das so gezeichnete Bild der Gelatine läßt sich mit seinem mechanischen Analogon, dem räumlichen Fachwerk, vergleichen, indem die kristallinen Kerne des Micells den „festen Punkten" des Fachwerks entsprechen, die Fransen den „Bändern und Streben". Während aber Kern und Fransen in der Gelatine einer statistischen Unordnung gehorchen, ist bei dem Faserkollagen, der Ursprungssubstanz der Gelatine, eine Ausrichtung der Micelle in die Hauptvalenz-(Faser)achse erfolgt. Hierdurch wird dem statischen Zweck der Sehne genügt: große Festigkeit und mäßige Dehnbarkeit in der Faserrichtung, freie Biegsamkeit in den dazu senkrechten Richtungen. Bei der Gewinnung der Gelatine aus Kollagen durch „Verkochen" werden die intermicellar wirksamen Nebenvalenzkräfte gelöst, so daß dann in der Gelatine die Bauelemente ungeordnet sind.

Diskussion.

Herr R. Swinne ((Berlin-Siemensstadt): Die Ausführungen des Herrn Vortragenden scheinen sich mit der Micellarvorstellung von K. H. Meyer und Marx nahe zu berühren. Worin liegt der Unterschied begründet?

Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, Institut für physikalische Chemie, August 1930.

Heinrich Herrmann (Elektrizitäts-Gesellschaft „Sanitas", Berlin) **und Robert Jaeger** (Physik.-Techn. Reichsanstalt, Berlin), **Messungen an extrem harten Röntgenstrahlen.** (Vorgetr. von R. Jaeger.)

Für viele Fragen der Physik und Technik (z. B. Elektromedizin, Materialuntersuchung) ist eine Steigerung der Härte der Röntgenstrahlen erwünscht. So haben die zweifellos besseren Erfolge, die man in vielen Fällen mit den Gammastrahlen des Radiums erzielt hat, zu der Anregung geführt, die Härte der bis jetzt therapeutisch verwendeten Röntgenstrahlen wesentlich zu erhöhen. Diese Angleichung der Röntgenstrahlung an die Radiumstrahlung kann durch Erhöhung der an der Röhre liegenden Spannung erzielt werden. Es gelang in dem Laboratorium der Elektrizitätsgesellschaft „Sanitas", Berlin, eine Apparatur zu entwickeln, die es gestattet, handelsübliche Therapieröhren der AEG statt wie bisher mit 200 kV dauernd mit max. 400 kV zu betreiben.

Von Wichtigkeit war es nun vor allem, die entstehenden Strahlen auf ihre Durchdringungsfähigkeit zu untersuchen. Als Maß wird der sogenannte Schwächungskoeffizient μ benutzt. Dieser wird dadurch ermittelt, daß man die Filterdicke sprungweise erhöht und jeweils die Intensität hinter dem Filter mißt. Dabei ergibt sich je nach der Härte der Strahlung eine mehr oder weniger steil abfallende Kurve, die die Abhängigkeit der Strahlendosis hinter dem Filter

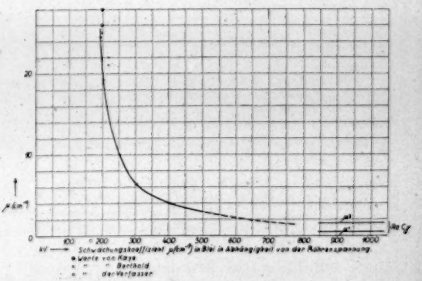
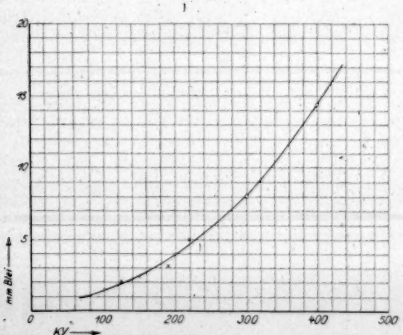


Fig. 1.

in Abhängigkeit von der Filterdicke versinnbildlicht. Als Filtermaterial nimmt man bei der Gammastrahlung Blei. Um einen Vergleich mit der Härte dieser Strahlung zu bekommen, wurden deshalb auch die Absorptionsmessungen an den harten Röntgenstrahlungen mit Blei ausgeführt. Als Meßinstrument diente ein besonders empfindlicher Dosismesser der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Dabei ergaben sich folgende Zahlenwerte.

Während bei der bisher üblichen höchsten Therapiespannung von 200 kV μ (für 1 cm Blei) zu etwa 22 gemessen wurde, ein Wert, der sich den Ergebnissen von Kaye und Berthold befriedigend anschließt, fiel der Schwächungskoeffizient bei 300 kV auf rund 6, und betrug bei 400 kV nur noch ca. 4. Diese Zahlen sind in der Fig. 1 eingetragen. Auf dieser Figur sind zum Vergleich die Werte von μ für die beiden Komponenten μ_1 und μ_2 der Gammastrahlung von *RaC* eingezeichnet. Der weicheren Komponente μ_2 = ca. 1,5, der eine Spannung von rund 700000 Volt zuzuordnen ist, kommt man demnach mit der Strahlung von 400 kV schon außerordentlich nahe. Für die härtere Komponente μ_1 = ca. 0,5 ist eine Spannung von über 1000000 V anzusetzen.

Bei der therapeutischen Anwendung einer derartig harten Strahlung interessiert die Frage, wie stark der notwendige Bleischutz sein muß.



Bleischutzdicke in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.
× Werte der deutschen Schutzbestimmungen
○ " " englischen "
□ Bleidicke von gleicher Schutzwirkung wie 4 mm bei 200 kV

Fig. 2.

Aus den von den Verfassern gemessenen Bleiabsorptionskurven wurde ermittelt, zu welchen Bleidicken man gelangt, wenn man bei den harten Strahlen einen ebensolchen Schutz verlangt, wie ihn 4 mm Blei bei 200 kV darstellen. Die entsprechenden Bleidicken sind in Fig. 2 als Funktion der Spannung eingetragen. Wie man sieht, ist bei 400 kV ein Schutz von ca. 14,5 mm Blei erforderlich.

Diskussion.

Herr G. Gehlhoff (Berlin): Man käme bei Röntgenröhren mit 600: 700 kV Spannung nach Ihren Messungen mit den Strahlen in den Bereich der radioaktiven γ-Strahlen. Wie sind die technischen Aussichten, dies zu erreichen? Ich habe gelesen, daß man kürzlich Röntgenröhren mit 2 Millionen kV betrieben, allerdings mit Stoßspannung.

Alfred Schulze (Charlottenburg), Über die elektrische Leitung in Silizium.

Silizium wurde früher bekanntlich auf Grund seiner elektrischen Eigenschaften zu den variablen Leitern oder Halbleitern gezählt. Koenigsberger und Schilling[1]) hatten es seinerzeit auf die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes zwischen -190^0 und $+850^0$ C untersucht und gefunden, daß der Widerstand mit zunehmender Temperatur abnahm, und daß Unstetigkeitsstellen in der Widerstandskurve bei 215^0 und 430^0 vorhanden waren, die polymorphen Umwandlungen zugeschrieben wurden.

Vor einigen Jahren hat Gudden[2]) darauf hingewiesen, daß solche Stoffe wie Silizium, Titan usw. nicht als Halbleiter anzusehen sind; er vertritt die Ansicht, daß der negative Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes nur durch Oberflächenschichten (Grenzschichten, isolierende Oxydhäute) verursacht wird und nichts mit dem eigentlichen Leitungsmechanismus im einheitlichen Kristallgitter zu tun hat, so daß es möglich ist, Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur auch bei rein metallischer Leitung zu erhalten. Dies konnte durch Untersuchungen von Seemann[3]) an Siliziumkristallen in tiefen Temperaturen bestätigt werden. Systematische Versuche, die nach dieser Richtung hin angestellt worden sind und über deren Ergebnisse im folgenden kurz berichtet wird, bestätigen die Richtigkeit der Guddenschen Auffassung. Der weitere Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, an verschiedenen Siliziumsorten festzustellen, ob polymorphe Umwandlungen, wie sie Koenigsberger aus seinen Versuchen geschlossen hat, wirklich vorhanden sind. Hierzu diente in erster Linie der elektrische Widerstand.

Die Widerstandsmessungen wurden in den meisten Fällen bis etwa 1300^0 C ausgeführt. Die Versuchsergebnisse zeigt die Fig. 1. Hierin ist *Si I* Silizium, das Herr Koenigsberger aus seinen Vorräten in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte; *Si* II und III sind verschiedenartige Proben von der Firma Kahlbaum, *Si* IV ist vakuumgeschmolzenes Silizium von der Heräus-Vakuumschmelze.

Wie man sieht, hat die Kurve des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für alle hier untersuchten Siliziumproben denselben charakteristischen Verlauf; Unstetig-

1) J. Koenigsberger und K. Schilling, Annalen d. Phys. **32**, 179. 1910; J. Koenigsberger, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. **11**, 84, 1914.

2) B. Gudden, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften **3**, 141/3, 1924.

3) H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **28**, 765, 1927; **29**, 94, 1928; Zeitschr. f. Phys. **61**, 576, 1930.

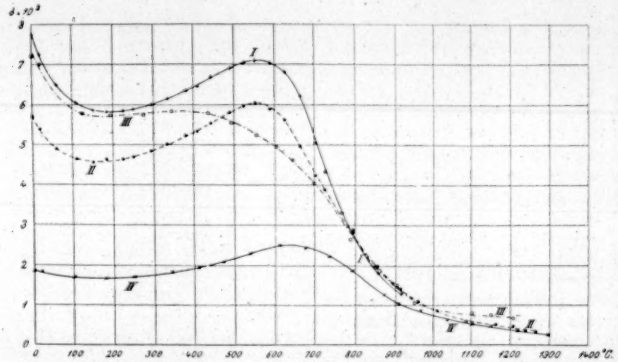


Fig. 1. Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes verschiedener Siliziumsorten (polykristallin) von der Temperatur.

keiten konnten in keinem Falle festgestellt werden.

Wenn nun jene Oberflächenschichten die Urheber für das Zurücktreten des metallischen Zustandes sind, muß das für Halbleiter charakteristische Verhalten sich immer mehr verlieren, je geringer die Zahl dieser Oberflächenschichten ist, d. h. je geringer die Zahl der Kristallite ist, deren Widerstand gemessen werden soll; es muß mithin bei einem Einkristall völlig verschwinden. Gleichzeitig läßt sich bei einzelnen Siliziumkristallen einwandfrei feststellen, ob das metallische Silizium polymorphe Umwandlungen durchmacht oder nicht.

Es zeigt sich, daß mit abnehmender Zahl der Kristallite der Widerstandstemperaturkoeffizient (zwischen Zimmertemperatur und 100° C) immer kleinere negative Werte erhielt und schließlich positiv wurde. Bei einem Einkristall (VIh), der allerdings noch an Verunreinigungen über 2,5 Proz. enthielt, fanden wir einen positiven Temperaturkoeffizienten von 2 Promille.

Man erkennt hieraus eine Bestätigung der Theorie, daß die interkristallinen Grenzschichten den negativen Temperaturkoeffizienten verursachen. Weiterhin spricht hierfür noch die folgende Tatsache, daß sehr reines Silizium (mit etwa 1 Promille Verunreinigung), das vom National Physical Laboratory in Teddington bei London freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, einen negativen Temperaturkoeffizienten trotz seines großen Reingehaltes besaß, weil es nicht aus einzelnen Kristalliten, sondern aus kleinen unregelmäßigen Stückchen bestand.

Die Widerstandskurve, die u. a. auch von dem Einkristall (VIh) bis oberhalb 400° C aufgenommen wurde, — vgl. Fig. 2 — zeigt keine Unstetigkeiten, so daß eine polymorphe Umwandlung nicht vorhanden sein kann.

Um die aus den Messungen des elektrischen Widerstandes sich ergebenden Resultate zu stützen, ist die thermische Ausdehnung verschiedener Siliziumproben bis 1000° mit Hilfe eines optischen Differentialdilatometers (nach Chevenard) von der Firma P. F. Dujardin u. Co in Düsseldorf ausgeführt. Aus dem Kurven-

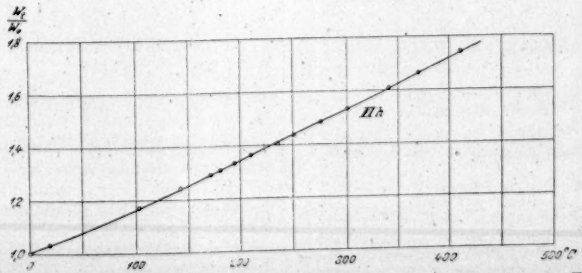


Fig. 2. Der elektrische Widerstand eines Siliziumkristalles in Abhängigkeit von der Temperatur.

verlauf erkennt man eindeutig, daß auf eine Umwandlung nicht geschlossen werden kann. Eine weitere Bestätigung unserer Untersuchungen findet man darin, daß das Silizium sowohl bei 18°, wie bei 950° ein kubisch flächenzentrisches Gitter (Diamentstruktur) besitzt[1]), so daß einwandfrei erwiesen ist, daß Silizium bis 1000° C keine Umwandlungspunkte besitzt.

1) K. Becker, Zeitschr. f. Phys. **40**, 37, 1926.

Berlin-Charlottenburg, im Oktober 1930.

Erich J. M. Honigmann (Wien), Ein neuer Hauptsatz für reale Gase und Dämpfe.

(Auszug[1]).)

Es zeigt sich, daß die bisherigen Formen der Zustandsgleichungen der Gase und Dämpfe, die primär von den Zustandsgrößen Druck, Volumen und Temperatur ausgehen

$$F(P, v, T) = 0$$

zu keinem befriedigenden Resultate, besonders zu keinem einfachen, gelangen. Auf Grund theoretischer Überlegungen kann dagegen erwartet werden, daß die Gesetze, welche die Arbeitsfähigkeit $\mathfrak{A}$ eines Gases in Abhängigkeit vom Wärmeinhalt und der inneren Energie darstellen

$$F(\mathfrak{A}, J) = 0$$
$$F(\mathfrak{A}, U) = 0,$$

besonders einfach sein müssen. Die Arbeitsfähigkeit eines Gases wird dargestellt durch das Produkt aus Druck und arbeitsfähigem Volumen (V)

$$\mathfrak{A} = PV.$$

Letzteres setzt sich, bei höheren Drücken, aus dem um das Eigenvolumen b der Moleküle verminderten Gesamtvolumen v zusammen:

$$V = v - b,$$

während es bei kleineren Drücken mit v identifiziert werden kann.

Die auf diesem Wege gefundene Gleichung für reale Gase und Dämpfe

$$d(PV) = \frac{An}{n-1}\, dJ$$

$$d(PV) = \frac{A}{n-1}\, dU$$

ist unter der Annahme

$$n = \text{konst.}$$

zu integrieren. Die Annahme über n läßt sich empirisch an Hand von PV-J-Diagrammen für alle bisher untersuchten Gase und Dämpfe (Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Chlormethyl, Luft, und zwar nicht nur für gesättigte Dämpfe, sondern auch für das Überhitzungsgebiet) mit außerordentlich guter Näherung beweisen. Für das ideale Gas ist

$$n = \frac{c_p}{c_v} = \text{konst. und } c_p = \text{konst.}$$

Das ideale Gas stellt somit, wie zu erwarten war, den Grenzfall des realen Gases dar.

Die Zustandsgleichung für das reale Gas läßt sich unter Zuhilfenahme der allgemeinen thermodynamischen Beziehung für $(c_p - c_v)$ finden und lautet:

$$nP\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = (n-1)\,T.$$

Unter der Annahme $n = \text{konst.}$ ergibt sich daraus die allgemeine Lösung

$$Tv^{n-1} = F\left(\frac{T^{n-1}}{P^n}\right).$$

Für die spezifische Wärme bei konstantem Druck läßt sich ableiten

$$c_p = F_1\left(\frac{T^{n-1}}{P^n}\right).$$

Die Adiabaten sind durch die bekannten Gleichungen

$$Pv^n = \text{konst.},\quad Tv^{n-1} = \text{konst.},\quad \frac{T^{n-1}}{P^n} = \text{konst.}$$

dargestellt, während man für die Entropie die Differentialgleichung

$$dS = cp\, dl_n\left(\frac{T^{n-1}}{P^n}\right)$$

erhält, woraus sich unter Anwendung der Gleichung für c_p die allgemeine Lösung findet:

$$S = F_3\left(\frac{T^{n-1}}{P^n}\right).$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lautet nun

$$\oint dS = 0,\quad dS = \frac{dQ}{T},\quad dS \geq 0$$

und besagt, daß in der Natur keine von selbst verlaufende Zustandsänderung möglich ist, bei der die Entropie nicht zunimmt, oder er besagt auch noch weiter, daß $1/T$ ein integrierender Faktor von dQ sein muß. Es zeigt sich nun, daß $1/T$ nicht der einzige integrierende Faktor von physikalischer Bedeutung ist; die reziproke Arbeitsfähigkeit des Gases, der Reziprokwert des Wärme-

1) Siehe auch: Vortragsbericht, Zeitschr. f. Techn. Physik **11**, 473—478, 1930, Nr. 11 und eine erweiterte Arbeit: Zeitschr. d. Österr. Ing. u. Arch. Vereines, Wien, **82**, 403—406, 1930, Nr. 47/48.

inhaltes und der inneren Energie sind ebenfalls integrierende Faktoren. Das sich auf diese Weise ergebende vollständige Differential stellt eine neue, bisher unbekannte Zustandsfunktion, „das Callendar", dar, die mit H bezeichnet wurde:

$$\oint dH = 0 \qquad \oint d_i H = 0 \qquad \oint d_u H = 0$$

$$dH = \frac{dQ}{HPv}, \quad d_i H = dQ/(J - C),$$

$$d_u H = dQ/(U - C).$$

Es läßt sich nun der neue Hauptsatz formulieren: Es gibt keine in der Natur von selbst verlaufende Zustandsänderung, bei der H nicht zunimmt.

$$dH \geqq 0, \quad d_i H \geqq 0, \quad d_u H \geqq 0.$$

Für das ideale Gas mit $c_p = \text{konst.}$ geht die neue Funktion in die Entropie über, wenn man von einem konstanten Proportionalitätsfaktor absieht. Da auch die Entropie bei allen Zustandsänderungen zunimmt, ist nur zu beweisen, daß die Entropie eine eindeutige Funktion der neuen Zustandsfunktion ist und daß einer Zunahme von S nur eine Zunahme von H entsprechen kann. Da

$$dS = dQ/T \text{ und } dH = dQ/\mathfrak{A},$$

ist, folgt

$$\frac{dS}{dH} = \frac{\mathfrak{A}}{T}.$$

Da die Arbeitsfähigkeit sowohl als auch die absolute Temperatur stets positive Größen sind, ist die Gleichsinnigkeit der Änderung von S und H erwiesen.

$$\mathfrak{A}/T = PV/T$$

ist aber die Jakobsche Funktion. Callendar fand, daß diese Größe für die Adiabate konstant sein muß. Ist dies der Fall, dann ist sie aber eine eindeutige Funktion der Entropie und auch eine eindeutige Funktion von H.

Mit der realen Gasgleichung läßt sich für H der Ausdruck finden:

$$H = \frac{1}{n-1} l_n (PV^n).$$

Mit den Gleichungen für S, die Adiabate und den allgemeinen Zustandsgleichungen folgt daraus wirklich:

$$H = F(S).$$

Der neue Hauptsatz steht also mit dem zweiten Hauptsatz in Einklang.

Die technische Bedeutung der neuen Funktion liegt in der Möglichkeit eines neuen Wärmediagrammes mit den Koordinaten APv und H, das alle Zustandsgrößen enthält und die Ableitung derselben für das Überhitzungsgebiet gestattet, wenn die Grenzkurve Naßdampf — Überhitzter Dampf, festliegt.

Diskussion.

Herr Gehlhoff (Berlin-Zehlendorf): Ich beglückwünsche den Herrn Vortragenden zu dieser einfachen Lösung einer Zustandsgleichung für reale Gase und Dämpfe. Hoffentlich gibt die Prüfung an verschiedenen Dämpfen die gleiche exakte Übereinstimmung wie beim Wasserdampf.

Herr Leitner (Berlin): Anfrage, ob Vortragender die Anwendung seiner neuen Form der Gasgleichung auf Lösungen in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen hat.

Herr Honigmann: Der neue Hauptsatz dürfte gerade in der Lösungschemie Bedeutung erlangen, da verschiedene Koeffizienten in der Chemie einer Präzisierung oder erweiterten Fassung bedürfen.

Axel Corlin (Lund), Ergebnisse der Ultrastrahlungsmessungen in Nord-Schweden.

Die Messungen fingen im August 1929 im Laboratorium von Kolhörster in Potsdam an, damit Anschluß an seine Standardapparate möglich werden sollte. Der hieraus berechnete und später kontrollierte Restgang von 2,00 J für 140 Volt Spannung, sowie die aus den folgenden Beobachtungen bestimmte Spannungsabhängigkeit von $+ 0{,}0034$ J/Volt, zeigten, daß der Apparat, den Büttner in sehr liebenswürdiger Weise zu meiner Verfügung gestellt hatte, seit den Messungen von ihm auf der Zugspitze 1927 sich nicht verändert hatte (Zeitschr. f. Phys. **45**, 588, 1927)[1].

Über die darauf folgenden Messungen der Ionisation zwischen 55° und 70° nördlicher Breite habe ich vorläufig in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. 22 B berichtet. Da der in dieser Arbeit benutzte Luftdruckskoeffizient zu hoch ist, wie unten erwähnt wird, so ist die dort angegebene Abnahme der Ionisation mit der wachsenden Breite etwas zu reduzieren; sie bleibt aber jedenfalls da, weil schon die Entladung Volt pro Minute mehr nördlich kleiner herauskam, während der Barometerstand dort ebenfalls niedriger war.

Später wurde der Apparat im Eisenpanzer von 11 cm Bodendicke, 6 cm Wanddicke und mit einer Öffnung nach oben von $\pm 50°$ am Dachboden des geophysikalischen Observato-

1) Dieser Wert des Restgangs gilt für die bisher angenommene Kapazität 0,92 cm des Fädensystems. Neuerdings hat Prof. J. Clay in Amsterdam sehr liebenswürdig die Kapazität genau zu $0{,}804 \pm 0{,}010$ cm bestimmt und hieraus folgt der Restgang 1,75 J. Die in dieser Arbeit gegebenen Zahlwerte, außer denen der Fig. 5, sind für den neuen Kapazitätswert reduziert.

riums in Abisko fest aufgestellt (68°21′ N.Br.; 388 m ü.M.). Vom 16. Oktober an wurden hier fast lückenlose Beobachtungsreihen angestellt, zuerst nur mit subjektiven Ablesungen am Mikroskop, seit Februar 1930 auch mit photographischen Registrierungen. Vom 5. April bis 12. Mai 1930 war der Apparat mit dem Eispanzer auf dem damals 1 m dicken Eis des nahe gelegenen Sees Torne Träsk aufgestellt. Es wurde an verschiedenen Punkten in 2—4 km Entfernung vom Land und über 100—170 m Wassertiefe beobachtet, und der Apparat wurde mit Eisenpanzer von 0—9 cm Dicke abgeschirmt, um die Verschwächung der Strahlung in Eisen auf dieser Breite zu zeigen. Vom 12. Mai bis 1. Juli wurden wieder Registrierungen im geophysikalischen Observatorium in Abisko angestellt. Im Oktober, November 1929 und im April, Mai 1930 wurde die Erdstrahlung direkt auf dem Erdboden in Abisko beobachtet. Später wurde der Apparat auf Gletscher in den nordschwedischen Hochgebirgen gebracht; bei den Transporten wurde er aber undicht, so daß zuverlässige Werte erst aus der planierten Fortsetzung dieser Hochgebirgsmessungen zu erwarten sind. Die erhaltenen Ionisationswerte werden mit den gleichzeitig gemachten meteorologischen und magnetischen Registrierungen, sowie meinen Nordlichtbeobachtungen, verglichen.

Zur möglichen Leitung der folgenden Messungen hatte ich inzwischen einige Ergebnisse der Beobachtungen zwischen 16. Oktober 1929 und 13. Januar 1930, sowie solche der Beobachtungen auf dem Eis des Torne Träsks in April und Mai 1930 zusammengestellt, und ich möchte diese Ergebnisse hier kurz erwähnen unter der ausdrücklichen Bemerkung, daß sie erst beim Vergleich mit dem ganzen Jahresmaterial, sowie mit den entsprechenden Ergebnissen anderer Forscher, zu definitiven Schlüssen führen können.

Ehe die Ionisationswerte in anderen Hinsichten miteinander verglichen werden können, ist es bekanntlich notwendig, dieselben auf denselben Luftdruck zu reduzieren und also zuerst die Korrelation zwischen beobachteter Ionisation und gleichzeitigem Luftdruck zu bestimmen. Die Mittelwerte der Ionisation für verschiedene Barometerstände während der Zeit 16. Okt. 1929—13. Jan. 1930 sind in Fig. 1 zusammengestellt. Jeder Punkt der ausgezogenen mittleren Linie ist durch etwa 40 zeitlich homogene Werte bestimmt, und die feineren Linien rings umher zeigen das Bereich des mittleren Fehlers. Die Mittelwertslinie ist keine gerade, sondern eine gebrochene Linie, und es ist im Besonderen unmöglich, eine Gerade durch das Gebiet des mittleren Fehlers zu legen. Entsprechend der verschiedenen Neigung der Mittelwertslinie erhält man verschiedene Regressionskoeffizienten (Luftdruckskoeffizienten) für verschiedene Barometerstände. 700—715 mm *Hg* gibt: $-0{,}014 \pm 0{,}002$ *J*/mm *Hg*; 720—730 mm *Hg* (was für Abisko normalen Barometerstand bedeutet) gibt: $-0{,}019 \pm 0{,}004$ *J*/mm *Hg*,

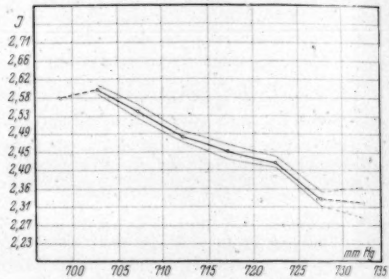


Fig. 1. Abhängigkeit der Ultrastrahlungsionisation vom Luftdruck in Abisko. Jeder Punkt der ausgezogenen Mittellinie umfaßt etwa 40 zeitlich homogene Werte. Der Bereich des mittleren Fehlers ist durch die feineren Striche eingezeichnet.

während 715—720 mm *Hg* sogar eine positive Korrelation zeigt. Der Korrelationskoeffizient der beiden ersterwähnten Gebiete ist rund —0,5 und 6—7 mal größer als sein mittlerer Fehler.

Da die ausführlichen Beobachtungen von Lindholm (Gerl. Beitr. **22**, 141, 1929), ebenso später die von Steinke (Physik. Zeitschr. **30**, 767, 1929) einen starken Wechsel des Luftdruckskoeffizienten für verschiedene Zeiten zeigten, und man möglicherweise vermuten könnte, daß diese von Lindholm als atmosphärische Störungen gedeuteten Einflüsse bei nichtnormalem Barometerstand am größten sind, hielt ich es früher für am besten, den für normalen Barometerstand gültigen Luftdruckkoeffizienten: 0,019 oder rund 0,02 *J*/mm *Hg* zu benutzen, und damit wurden z. B. die in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. 22 B publizierten Breitenmessungen auf denselben Luftdruck reduziert. Die neuerdings publizierten jahrelangen Beobachtungen von Steinke (Zeitschr. f. Phys. **64**, 48, 1930) und eine persönliche Diskussion mit Herrn Steinke haben mich aber davon überzeugt, daß eine solche Auswahl in den nunmehr vorliegenden Daten nicht wohlbegründet ist, so daß der aus dem ganzen erwähnten Material in Abisko folgende Luftdruckskoeffizient 0,012 ± 0,001 später verwendet wurde. Dieser ist für Barometerstand 714 mm *Hg* gültig (Ionisation abzüglich Restgang = 2,48 *J*) und gibt $\frac{\Delta J}{J} = 4{,}8$ pro Mille

in naher Übereinstimmung mit dem von Steinke im Nov. 1926 in Königsberg gefundenen Wert: 4,9 pro Mille (Zeitschr. f. Phys. **64**, 48, 1930). Der Korrelationskoeffizient des Gesamtmaterials ist $= -0{,}680 \pm 0{,}036$. Die Knicke der Mittelwertslinie können vielleicht durch die großen unregelmäßigen Schwankungen unbekannter Ursache (die sog. Schwankungen zweiter Art) erklärt werden.

Während der Zeit 13. Nov. 1929—13. Jan. 1930 wurde der Apparat hauptsächlich alle zwei Stunden, außer in den frühen Morgenstunden, abgelesen, und die hieraus erhaltenen Ionisationswerte (einschließlich die Werte der frühen Morgenstunden) wurden genau nach Sternzeit geordnet. Die Mittelwertskurve ist in Fig. 2 gegeben; links ist der für zweistündige Beobachtungswerte gültige mittlere Fehler des Mittelwerts ($0{,}025\,J$) als Stäbchen eingezeichnet. Das zugrunde liegende Material umfaßt 600 Einzelwerte. Die Maxima und Minima der Kurve stimmen in bezug auf die sternzeitliche Lage mit den Extremen der entsprechenden Kurven anderer Forscher überein (s. Zusammenstellung in Zeitschr. f. Phys. **50**, 808, 1928 und Steinke, Zeitschr. f. Phys. **64**, 48, 1930). Die

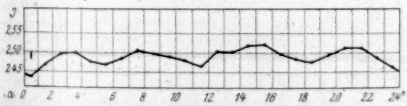


Fig. 2. Die Mittelwertslinie der nach Sternzeit geordneten Ionisationswerte während der Zeit 13. Nov. 1929 bis 13. Januar 1930. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

einzige Ausnahme der Hauptzüge gegenüber den entsprechenden Kurven aus früheren Jahren ist das tiefe Minimum um 0^h Sternzeit; dieses tiefe Minimum tritt aber auch in der gleichzeitigen Kurve von Steinke hervor (loc. cit. Fig. 10: II. Halbjahr 1929). Die maximale Schwankung der Kurve ist 3 Proz. und der oben erwähnte mittlere Fehler ist 1 Proz. des Maximalwerts.

Da eine ähnliche Zusammenstellung des Materials für halbmonatliche Intervalle zu nichtübereinstimmendem sternzeitlichen Verlaufe führt (Naturwiss. Bd. 18, Heft 26, 1930), habe ich das Material statt dessen nach hohem und niedrigem Barometerstand und nach magnetisch gestörten und ungestörten Stunden aufgeteilt um eventuell hiermit kommende störende Einflüsse auf die (nunmehr von fast allen auf dem Gebiet wirksamen Forschern gefundene) sog. Sternzeitperiode zu studieren. Das Ergebnis dieser Aufteilung geht aus Fig. 3 und 4 hervor. Die Kurve für normalen Barometerstand (720—730 mm *Hg*) und für magnetisch ungestörte Stunden (Fig. 3, oben) stimmt im Verlauf besonders schön mit der Kurve von Steinke für das II. Halbjahr 1929 überein; die anderen Kurven dagegen nicht, wobei aber

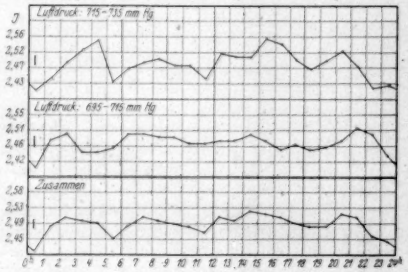


Fig. 3. Die Sternzeitkurve für hohen und niedrigen Barometerstand und für diese Barometerstände zusammen während magnetisch ruhiger Stunden. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

zu bemerken ist, daß der mittlere Fehler für magnetisch gestörte Stunden so groß ist, daß irgendwelche Schlüsse über den Verlauf kaum gemacht werden können. Ob die Sternzeitperiode während ruhigem Wetter besser herauskommt, kann

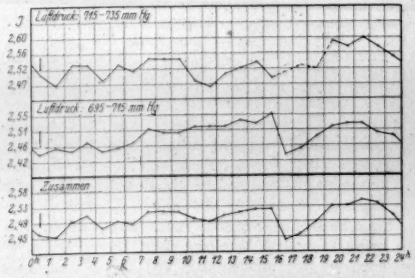


Fig. 4. Die Sternzeitkurve für hohen und niedrigen Barometerstand und für diese Barometerstände zusammen während magnetisch unruhiger Stunden. Links ist der mittlere Fehler als Stäbchen eingezeichnet.

man also erst aus weiterem Material und aus dem Vergleich mit den Ergebnissen anderer Forscher entscheiden.

Die in April und Mai 1930 ausgeführten Messungen der Verschwächung der Strahlung im Eisenpanzer weit vom Land, auf dem Eis des Torne Träsk, habe ich zusammen mit den entsprechenden Messungen von Steinke auf Muottas Muraigl, in Davos und in Königsberg (Zeitschr. f. Phys. **48**, 685, 1928; Fig. 12 und 13),

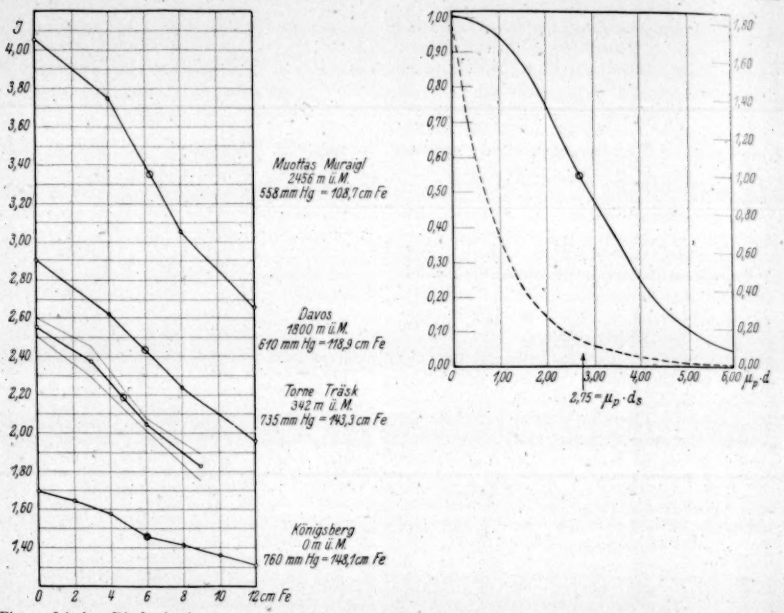


Fig. 5. Links: Die Ionisationsmessungen mit 0—12 cm Eisenabschirmung von Steinke auf Muottas Muraigl, in Davos und in Königsberg und die entsprechenden Messungen vom Verf. auf dem Eis des Torne Träsk. Die feineren Linien ringsumher der Torne Träsk-Kurve geben den Bereich des mittleren Fehlers an. Rechts: Die theoretische Kurve von Kulenkampff, gültig für einen homogenen Primärstrahl und seine Streustrahlung im homogenen Medium. Abszisse: Produkt von Streukoeffizienten des Primärstrahls und der Schichtdicke, von der Grenze der Atmosphäre gerechnet. Ordinate (links): Intensität der Strahlung in der einfallenden Strahlung als Einheit.

links in Fig. 5 eingezeichnet[1]). Die Abschirmung auf Torne Träsk war allseitig 0,3, 6 und 9 cm Eisen, außer gegen unten, wo ein Meter Eis und 100—170 m Wassertiefe die Bodenstrahlung abschirmte. Steinkes Messungen dagegen wurden innerhalb eines Panzers von 12 cm Dicke ausgeführt, der im Winkel gegen oben von $\pm 63^0$ bzw. $\pm 46^0$, mit Panzer von 0—12 cm Eisen bedeckt war. Sie müssen also beim Vergleich hierfür berücksichtigt werden, was für Königsberg mit Hilfe der Tabelle 7 der zitierten Arbeit geschehen kann. Die Einzelwerte der Messungen auf Torne Träsk gelten für 10—15 Stunden, da der Apparat nur Morgens und Abends abgelesen werden konnte, und sie strecken sich über die Zeit von $1^1/_2$ Monaten. Das Gebiet des mittleren Fehlers ist durch die feineren Striche rings umher eingezeichnet. Die Werte für 2 km vom Land waren nicht höher als die für 4 km vom Land[1]).

Die Ergebnisse der Messungen auf Torne Träsk bestätigten die von Steinke (loc. cit.) ebenfalls im Eisenpanzer gefundenen und von Kulenkampff (Physik. Zeitschr. **30**, 561, 1929) für einen homogenen Strahl im homogenem Medium theoretisch gezeigte Abweichung der Streukurve von einer Exponentialkurve. Die besondere Form der Kurven links in Fig. 5, die man als Approximationen einer Kurve mit einem Inflexionspunkt betrachten kann, entsteht durch das Zusammenwirken der Verschwächung der inhomogenen Primärstrahlung, ihrer in der Luft ausgelösten Sekundärstrahlung und der

1) Die Zahlwerte der Kurve für Torne Träsk in Fig. 5 gelten für die früher angenommene Kapazität 0,92 cm und den Restgang 2,0 /. Um für die von Clay bestimmte Kapazität 0,804 cm und den Restgang 1,75 / zu gelten ist die Kurve 0,30 / niedriger im Diagramm zu betrachten. Die Zahlwerte der hier gegebenen Tabelle gelten dagegen für die letzteren Werte der Kapazität und des Restgangs.

1) Meine knappen Angaben über die Breite der norwegischen Fjorde in Arkiv f. Mat. Astr. o. Fys. Bd. **22** B können vielleicht zu Mißverständnissen in bezug auf die Durchdringungskraft der Erdstrahlung führen. Die Dampfer gingen oft nahe dem einen oder anderen Ufer, in den engen Fjorden aber näher als in den breiten Fjorden, was sich in den Ionisationswerten zeigte.

von diesen beiden Strahlungsgattungen im Eisen ausgelösten Sekundärstrahlung. Daß eine Kurve mit einem Inflexionspunkt als Summe der Streuprozesse einer „monochromatischen" Primärstrahlung und ihrer Sekundärstrahlung im homogenen Medium entsteht, hat Kulenkampff in der zitierten Arbeit gezeigt, und seine resultierende Kurve ist rechts in Fig. 5 wiedergegeben. Wie auch Kulenkampff bemerkt, und man leicht nachprüfen kann, resultiert die Berücksichtigung inhomogener Primärstrahlung in eine Kurve ähnlicher Form. Untersucht man wie die resultierende Kurve aus den einzelnen Streukurven entsteht, findet man, daß die Lage des Inflexionspunktes eindeutig durch die Anzahl und die Form der Einzelkurven bestimmt ist; seine Lage auf der resultierenden Kurve kann man leicht durch eine einfache geometrische Konstruktion herausfinden.

Durch Berücksichtigung hinreichend vieler Streuprozesse, kann man den Abszissenwert $\mu_\varrho \cdot d_s$ des Inflexionspunktes genügend gut theoretisch bestimmen (μ_ϱ = Streukoeffizient der Primärstrahlung und d_s = die Schichtdicke, von der Grenze der Atmosphäre gerechnet); dieser Wert ist in Kulenkampffs Diagramm = 2,75. Um dabei zu einem genau richtigen Wert zu kommen muß man zwar noch die Spektralverteilung der Primärstrahlung kennen, vielleicht kann man jedoch anfänglich mit Hilfe verschiedener Hypothesen über diese Verteilung (von der unten erwähnten härtesten Komponente ausgehend) die Lage des Punktes innerhalb hinreichend enger Grenzen bestimmen. Wenn man dann noch durch Beobachtungen die resultierende Streukurve so gut erhält, daß auch hier der Inflexionspunkt gut bestimmbar ist, so kann man hiervon die dem Inflexionspunkt entsprechende Schichtdicke herausnehmen und diese in das obenerwähnte Produkt hineinsetzen und daraus den Streukoeffizienten des Primärstrahlungsbündels berechnen[1]). Gegenüber der Bemerkung von Kulenkampff (loc. cit.), daß eine Trennung der Primär- und der Streustrahlung durch Ionisationsmessungen prinzipiell nicht möglich sei, möchte ich diese Methode zur Diskussion stellen. Der unterste Teil der von Regener (Naturwiss. Bd. 17, Heft 11, 1929) beobachteten Streukurve gibt dann noch die härteste Komponente des Primärstrahlungsbündels.

Setzt man im besonderen den von Regener gefundenen Koeffizienten $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{H_2O} = 0{,}00018\,\mathrm{cm}^{-1}$ in das Kulenkampffsche Diagramm (Fig. 5 rechts) ein, sowie auch höhere Koeffizienten bis zu etwa $0{,}0025\,\mathrm{cm}^{-1}$, geht hervor, daß der Inflexionspunkt für diese Strahlen unter Meeresniveau fällt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß dieser Punkt in Kulenkampffs Diagramm wegen der ungenügenden Berücksichtigung der Anzahl Streuprozesse schon zu hoch liegt. Durch Beobachtungen im Panzer kann man zwar die hinreichende Schichtdicke erhalten; jedoch treten hier die von Hoffmann (Schr. d. Königsberger Gelehrt. Ges. **4**, 1, 1927) und Steinke (Phys. Zeitschr. **31**, 1019, 1930) beobachteten Übergangseffekte hinzu und beeinflussen die resultierende Streukurve. Die in Steinkes und meinen Streukurven angedeuteten Inflexionspunkte sind vielleicht hauptsächlich von den Übergangseffekten abhängig. Bis diese Effekte experimentell und theoretisch aufgeklärt sind und in der Rechnung mitgebracht werden können, ist es also nur möglich, relative Vergleiche anzustellen. Zu diesem Zweck habe ich Steinkes Königsberger Kurve mit Hilfe der Tabelle 7 seiner zitierten Arbeit für die Mehreinstrahlung im Winkel $\pm 46^0$ bis $\pm 90^0$ korrigiert und die Ionisationswerte für 0, 3, 6 und 9 cm allseitige Panzer unseren Kurven entnommen und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Von Steinkes Werten ist noch 0,04 J für nicht absorbierte Umgebungsstrahlung (Zeitschr. f. Phys. **64**, 49, 1930) abgezogen.

Die in der Tabelle gegebenen „Luftdruckskoeffizienten" ($\Delta J/J$ pro mm Hg) und „Streukoeffizienten" $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ sind Rechengrößen, die nur

Panzerdicke, cm		0	3	6	9
J auf Torne Träsk:		2,25	2,10	1,81	1,62
J in Königsberg:		1,85	1,75	1,58	1,54
„Luftdruckkoeffizient":		7,8‰	7,3‰	5,4‰	3,1‰
„Streukoeffizient":		0,0054	0,0050	0,0038	0,0021
Differenz in J und in Prozent der Einstrahlung für	Torne Träsk:	0,15 = 6,7 Proz.	0,29 = 12,9 Proz.	0,19 = 8,4 Proz.	
	Königsberg:	0,10 = 3,2 „	0,17 = 9,0 „	0,08 = 4,2 „	

1) Dieser Streukoeffizient ist allerdings nur mit den von Lindholm und anderen Forschern unter Annahme senkrechter Inzidenz berechneten Streukoeffizienten zu vergleichen, wie Herr Regener freundlichst bemerkt hat. Ob die Methode für allseitige Inzidenz verwendbar ist, hängt offenbar davon ab, ob die resultierende Streukurve auch dann überhaupt einen bestimmten Punkt aufweist.

dann richtige Koeffizienten für den Luftdruckunterschied zwischen Torne Träsk (735 mm *Hg*) und Königsberg (760 mm *Hg*) bedeuten, wenn die beiden verschiedenen Apparaturen dieselbe Spektralempfindlichkeit besitzen (Corlin, Zeitschr. f. Phys. **50**, 841, 1928; Chalmers, Phil. Mag. VI, **7**, 745, 1928; Steinke, Physik. Zeitschr. **30**, 768, 1929), und kein Breiteneffekt vorhanden ist. Aus den unten in der Tabelle gegebenen Differenzen würde man schließen, daß die Höhenstrahlung in Nordschweden wesentlich weicher als in Königsberg ist, wenn nicht die wichtige Frage noch zu beantworten wäre, ob der von mir benutzte Apparat auf die mehrere Zentimeter Eisen durchdringende, aber relativ weiche Strahlung mehr anspricht (oder vielleicht auf sämtliche gegen den Apparat geschleuderten Sekundärelektronen in einer anderen Weise anspricht), als der von Steinke benutzte Apparat. Hierauf deuten wohl zunächst die abnorm hohen „Luftdruckkoeffizienten" der Tabelle im Vergleich mit dem in Abisko beobachteten Luftdruckkoeffizienten hin. Eine der Hauptaufgaben meiner Anwesenheit in Königsberg ist, diese Frage durch vergleichende Messungen beider Apparaturen wenn möglich zu entscheiden.

Zusatz I. Ende August 1930 brachte Prof. G. Rizzo von Neapel einen Kolhörster-Apparat neuester Konstruktion nach Abisko, und damit wurden Anschlußmessungen u. a. in meinem Eisenpanzer ausgeführt. Sehr liebenswürdig überließ er mir später leihweise seinen Apparat um die früher planierten Anschlußmessungen in Königsberg und in Potsdam auszuführen, welche sonst wegen des eingetretenen Lecks des Büttnerschen Apparats gescheitert wären. Es galt besonders die Meßgenauigkeit und die vielleicht verschiedene Spektralempfindlichkeit eines in Abisko benutzten Apparates im Vergleich mit denen eines Hoffmann-Apparates zahlenmäßig festzustellen.

Prof. Steinke in Königsberg und Prof. Kolhörster in Potsdam hatten die große Liebenswürdigkeit, mich neben ihren Apparaten messen zu lassen und waren mir dabei auf alle Weise behilflich. In Königsberg wurde der Apparat zuerst im allseitig 10 cm dicken Bleipanzer eingebaut; der Panzer wurde später im Winkel $\pm 20^0$ gegen oben geöffnet, dann ganz weggenommen, und schließlich wurde mit Rizzos Apparat auch im Keller des Physikalischen Instituts gemessen, wo Steinke die Ultra- und Umgebungsstrahlung (4,30 *J*) bestimmt hatte. Auf die Anregung von Steinke führten wir zusammen auch eine Eichung zweier Apparaturen verschiedener Konstruktion, mit Hilfe eines Radiumpräparats aus; hierbei wurde Rizzos Apparat neben einem neugebauten Apparat von Hoffmann-Konstruktion aufgestellt, und beide wurden gleichzeitig beobachtet. Um die *Ra*-Strahlung zu filtrieren, wurde das Präparat abwechselnd mit 0, 3,6 und 9 mm Bleihülle umgeben.

In Potsdam wurde Rizzos Apparat zusammen mit Apparat Nr. 20 von Kolhörster in demselben Bleipanzer von allseitig 10 cm Dicke eingebaut. Beide Apparate sind von derselben Konstruktion.

Hinter allseitig 10 cm *Pb* in Königsberg zeigte Rizzos Apparat bei zweistündiger Summierungszeit eine Schwankung des Einzelwerts (sog. Dispersion) von 0,13 *J*. Hinter derselben Panzerabschirmung in Potsdam, aber für 2—4 Stunden Summierungszeit, zeigte Rizzos Apparat 0,09 *J* und Kolhörsters Apparat 0,05 *J* im allgemeinen nicht konforme Schwankung. Hieraus läßt sich berechnen, daß ein guter Kolhörster-Apparat bei zweistündiger Summierungszeit eine wahrscheinlich hauptsächlich statistische Schwankung des Einzelwerts von 0,07 *J* hat. Rizzos Apparat war damals leider nicht in gutem Zustand, da die Fäden bei Nullstellung aneinander klebten, und dieses kann vielleicht seine größere Schwankung erklären.

In Prozent der Ultrastrahlungsionisation ist also die statistische Schwankung eines guten Kolhörster-Apparats bei zweistündiger Summierungszeit:

Am Meeresniveau (2,00 *J*)	3,5 Proz.
In Abisko (2,50 *J*)	2,8 „
Auf der Zugspitze (5,07 *J*)	1,4 „
Auf dem Mönchgipfel (8,8 *J*) . . .	0,8 „

Die entsprechende statistische Größe eines guten Hoffmann-Apparates in Meeresniveau gibt Steinke in Zeitschr. f. Phys. **64**, 49, 1930 zu 1,2 Proz. bei einstündiger Summierungszeit, so daß dieselbe Größe für zweistündige Summierungszeit: $1{,}2/\sqrt{2} = 0{,}82$ Proz. ist[1]).

Es ist aber wohl zu bemerken, daß diese Zahlen nur die Meßmöglichkeit der diskreten Höhenstrahlungsimpulse (der in die Apparate eingeschleuderten Sekundärelektronen) angeben (vgl. Steinke, loc. cit.), und daß die Meßgenauigkeit des Elektrometers in beiden Fällen wesentlich größer ist. Bei den Beobachtungen mit Kolhörster-Apparaten habe ich stets das Mikroskop mindestens zweimal in einer Zwischenzeit von 5—10 Minuten abgelesen, und die mittlere Differenz dieser beiden unabhängigen Ablesungen ist 0,025 *J*, d. h. in Meeresniveau 0,67 Proz. der Gesamtionisation (3,75 *J*). Hoffmann gibt in Gerl. Beitr. 20, 14, 1928, die entsprechende Genauigkeit seines Elektrometers zu 0,1—0,2 Proz.

Die Ergebnisse der neben Steinkes Appa-

1) Der Unterschied ist wohl am meisten auf Restgangsschwankungen des Kolhörster-Apparats zurückzuführen, wie Herr Steinke bei der Diskussion bemerkte.

raten in Königsberg ausgeführten Messungen sind in Fig. 6 wiedergegeben. Hierbei ist zu bemerken, daß Messungen nur für 0,20 und 180° Winkelöffnung im Panzer für Rizzos Apparat vorliegen. Die Werte für Steinkes Apparat sind aus Tabelle 2 seiner Arbeit in Zeitschr. f. Phys. 48, 642, 1928, entnommen, wobei die Zahlen mit 0,20 J für Restgang und 0,17 J für die dann

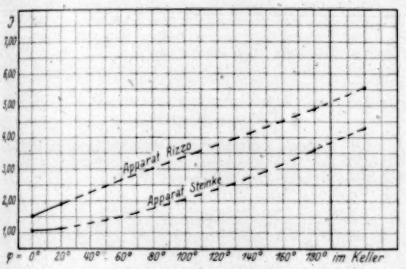


Fig. 6. Vergleichende Messungen der Ionisation im Apparat von Kolhörsterkonstruktion (Rizzo) und von Hoffmannkonstruktion (Steinke) unter denselben äußeren Willküren. Abszisse: Winkelöffnung nach oben im Bleipanzer von sonst 10 cm allseitiger Dicke (vgl. den Text).

bestehende Differenz zwischen 1,29 J innerhalb 12 cm *Fe* und 1,12 J innerhalb 10 cm *Pb* (Zeitschr. f. Phys. **48**, 655 und ibid. **64**, 49) reduziert sind. Steinkes Kurve ist richtiger in Fig. 7 seiner zitierten Arbeit wiedergegeben und verläuft zwar etwas anders im Bereich von 20—180° Winkelöffnung des Panzers; da aber keine Messungen mit Rizzos Apparat hier vorliegen (die wohl dann auch einen ähnlichen Verlauf zeigen würden), habe ich in beiden Fällen die Werte für 20 und 180° nur einfach gestrichelt vereinigt. Die Werte des Kolhörster-Apparats sind stets höher als die entsprechenden Werte des Hoffmann-Apparates, und zwar wird die Differenz größer mit der Mehrdurchstrahlung, die ja weicher ist. Aus der wachsenden Differenz scheint hervorzugehen, daß der Kolhörster-Apparat mehr auf die weiche Strahlung anspricht.

Die leider erst in den letzten Stunden meiner Anwesenheit in Königsberg und in ungenügender Anzahl ausgeführten *Ra*-Eichungen gaben kein klares Ergebnis, wie die untenstehende Tabelle zeigt:

Ra + Hülle	Apparat	
	Rizzo	Steinke
Ra + 0 mm *Pb*:	100 Proz.	100 Proz.
Ra + 3 „ „	67 „	77 „
Ra + 6 „ „	60 „	62 „
Ra + 9 „ „	42 „	54 „

Die Steinkeschen Messungen zeigen sehr schön die durch die Filtrierung hervorgerufene Härtung der Strahlung (in Prozent des vorangehenden Werts: 77, 81 und 87); die Messungen mit Rizzos Apparat geben dagegen kein klares Bild (bzw. 67, 89 und 71). Vielleicht hat die hierbei recht wirksame (später reparierte) Klebung der Fäden dazu beigetragen.

Es wäre sehr wünschenswert, daß ähnliche und ausführlichere Vergleichsmessungen verschiedener Apparaturen die Frage einer eventuell verschiedenen Spektralempfindlichkeit weiter aufklären. Wenn sich herausstellen sollte, daß die Kolhörster-Apparate mehr als die Hoffmann-Apparate in ihrer bisherigen Konstruktion auf den weichen Anteil der Höhenstrahlung ansprechen, wie die hier berichteten, zwar nicht ganz einwandfreien, Messungen andeuten, dann würde damit erklärt sein, warum die Messungen mit den ersterwähnten Apparaten stets prozentuell größere Sternzeitschwankungen gegeben haben. Denn diese Schwankungen liegen wahrscheinlich im weichen Anteil der kosmischen Ultrastrahlung, wie ich in Nature (**121**, 322, March 3, 1928), zuerst vermutete, und wie die späteren Messungen verschiedener Forscher recht entschieden zeigen.

Den Herren Rizzo, Steinke, Kolhörster und Clay bin ich für freundliches Entgegenkommen und wertvolle Hilfe bei diesen Anschlußmessungen zum größten Dank verpflichtet. Herrn Büttner bin ich für die Leihe des in Abisko benutzten Apparats zu nicht wenigerem Dank verpflichtet.

Zusatz II. Die Messungen der Bodenstrahlung mit dem ungeschützten Apparat direkt auf den Erdboden nahe dem geophysikalischen Observatorium in Abisko gebracht, gaben als Ergebnis: Auf Steinboden 3,48 J (8 Werte), neben Baum 2,37 J (3 Werte). (Die Ultrastrahlung ist mit Hilfe der Messungen auf Torne Träsk abgezogen.) Die 8 Werte auf Steinboden zeigten eine Schwankung (Dispersion) von 0,21 J, aber keine darüber hinaustretende Variation mit der Jahreszeit. Die Messungen ohne Panzer auf Torne Träsk, wo keine Erdstrahlung vorhanden war, gaben $2{,}25 \pm 0{,}05\,J$ Ultrastrahlung für 735 mm *Hg*. Mit Hilfe des oben erwähnten Luftdruckkoeffizienten $0{,}012 \pm 0{,}001$ J/mm *Hg* läßt sich dann berechnen, daß die Ultrastrahlung bei 714 mm *Hg* eine Ionisation von $2{,}50 \pm 0{,}05\,J$ hervorruft. 600 Einzelbeobachtungen im oben offenen Panzer in Abisko gaben als Mittelwert $2{,}48 \pm 0{,}004\,J$ für 714 mm *Hg*. Kein Einfluß der Winde auf die Ionisationswerte konnte festgestellt werden. Hieraus schließe ich, daß keine Erdstrahlung die erhaltenen Ionisationswerte im erwähnten Panzer wesentlich gefälscht hat.

BESPRECHUNGEN.

Conrad Matschoss, Das Deutsche Museum. Geschichte—Aufgaben—Ziele. 386 S. 59 Bildnissen und 330 Abb. 2. Aufl. Berlin, München, Oldenburg 1929. VDI-Verlag.

Ein mit 59 Bildnissen und 330 Abbildungen geschmücktes Prachtwerk, dessen wesentlichen Inhalt 33 kurze Abhandlungen über die einzelnen Sammlungen des Deutschen Museums bilden. Unter den zahlreichen berühmten Autoren heben wir hervor: S. Finsterwalder (Luftfahrt), W. v. Dyck (Mathematik), W. Wien (Physik), J. Zenneck (Elektrizität und Telegraphie), A. Schmauß (Meteorologie), R. Willstätter (Chemie), O. Knoblauch (Heizung), C. v. Linde (Kühlung). v. Angerer.

S. Valentiner, Vektoranalysis. (Nr. 354 der Sammlung Göschen.) Kl.-8°. 136 S. m. 13 Fig. 4., wenig veränderte Auflage. Berlin und Leipzig 1929. W. de Gruyter & Co. RM 1.80.

Das bewährte Büchlein gibt eine Einführung in die Vektoranalysis, nach welcher der Physiker gerne greifen wird. Denn es ist leicht verständlich geschrieben, dabei von geringem Umfang und berücksichtigt die Anwendungen, wie die folgende Inhaltsangabe erkennen läßt: I. Teil Rechnungsregeln. II. Teil Anwendungen in einigen physikalischen Gebieten (Sätze aus der Potentialtheorie, Hydrodynamik und Elektrizitätslehre), III. Teil. Lineare Vektorfunktionen, Dyaden, Tensoren. Haupt.

L. Heffter, Nichteuklidische Geometrie der Ebene und des Raumes. Gr.-8°. VIII u. 71 S. mit 14 Fig. Karlsruhe 1929. G. Braun. Geh. RM 4.50.

Das obige Buch bildet den 3. (Schluß-)Band des „Lehrbuches der analytischen Geometrie" von Heffter und Koehler. Es enthält eine einheitliche, sehr klare und übersichtliche Darstellung der nichteuklidischen Geometrie in Ebene und Raum und zwar vom Cayley-Kleinschen Standpunkt aus. Es entspricht dies den Prinzipien, nach denen das ganze Werk aufgebaut ist, und welche bereits bei der Besprechung des 1. Bandes (Phys. Zeitschr. 29 (1928), S. 495) auseinandergesetzt wurden. Die dort hervorgehobenen Vorzüge eignen auch dem vorliegenden 3. Bande. Dem mathematisch weitergehend interessierten Physiker sei das Buch daher nachdrücklichst empfohlen. Haupt.

P. J. Richard, La Gamme. Introduction à l'étude de la musique. VII u. 231 S. Paris 1930. Hermann & Co. Fr. 28.—.

Es handelt sich um eine breit und ganz elementar gehaltene Darstellung der verschiedenen Tonsysteme zum Gebrauche für Musikstudierende, bei denen keinerlei mathematische Vorbildung vorausgesetzt werden soll. Wer sich für diesen speziellen Gegenstand näher interessiert, wird trotz der elementaren Behandlungsart an dem Werkchen, das manche interessante Tabelle und Zusammenstellung enthält, nicht vorübergehen. H. Hörig.

G. Linck, Ernst Abbe. Jenaer akademische Reden. Heft 10. Gr.-8°. 20 S. mit Bild E. Abbes. Jena 1930. G. Fischer. RM 1.60.

In seiner Gedächtnisrede zu Abbes 25. Todestage schildert der Verf. in ausführlicher Weise — sowohl auf Grund persönlicher Mitteilungen von Freunden und Mitarbeitern Abbes und eigener Erlebnisse, wie auch der Jenaer Universitätsakten — Abbes Lebensgang und vor allem seine Bedeutung für das Zeisswerk, für die Landesuniversität und für die Stadt Jena. Linnemann.

Tagesereignisse.

Der **Verband Deutscher Elektrotechniker e. V.** wird seine XXXV. Jahresversammlung gemeinsam mit der **Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V.** in Frankfurt a. M. abhalten, und zwar vom 21.—23. Juni 1931.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Bonn Freiherr Dr. Mark v. Stackelberg für Chemie, an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Egon Lorenz für Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Berlin Dr. Walther Bothe zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Gießen, die Privatdozenten für angewandte Chemie an der Universität München Dr. Kurt Täufel und Dr. Richard Dietzel zu a. o. Professoren ebenda, der a. o. Professor an der Universität Münster Dr. Robert Fricke zum ord. Professor für anorganische und physikalische Chemie an der Universität Greifswald.

Nobelpreise 1930: Der ord. Professor für Physik an der Universität von Calkutta Sir Chandrasekhar Venkataram Raman für Physik, der ord. Professor für organische Chemie an der Technischen Hochschule München Geh. Regierungsrat Dr. Hans Fischer für Chemie.

Rumford-Medaille der Royal Society, London: Der ord. Professor für Physik an der Universität Leipzig, Dr. Peter Debye.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Marchester Harold Baily Dixon, der frühere ord. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Tübingen Geh. Medizinalrat Dr. Hans Thierfelder.

Gesuche.

Junger Physiker, Dr. phil.
3jährige Assistententätigkeit an Technischer Hochschule, erfahren in Hochvakuum-, Hochspannungstechnik u. Photographie, mit guten mathematischen Kenntnissen sucht für sofort oder später neue
Stellung in Hochschule, Industrie oder Verlag
Angebote unter S. H. 33 an den Verlag der Physik. Zeitschr.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.